This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

PROF. H. v. JÜPTNER.

UC-NRLF
$B 106 802

LEHRBUCH
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE
DER
ENERGIEN.

ERSTER BAND.

I. TEIL.

LEIPZIG UND WIEN
FRANZ DEUTICKE

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

LEHRBUCH DER CHEMISCHEN TECHNOLOGIE DER ENERGIEN

VON

HANNS v. JÜPTNER, von Jonstorff

O. Ö. PROFESSOR AN DER K. K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN WIEN.

I. BAND:

DIE CHEMISCHE TECHNOLOGIE DER WÄRME UND DER BRENNMATERIALIEN.

ERSTER TEIL:

WÄRMEMESSUNG, VERBRENNUNG UND BRENNMATERIALIEN.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MIT 118 ABBILDUNGEN.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1905.

Digitized by Google

TP155
J3
v.1:1

Verlags-Nr. 1103.

K. und K. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen.

Digitized by Google

A. I. L.

Vorwort.

Der Gedanke, welcher dem vorliegenden Buche zu Grunde liegt, ist im ersten einleitenden Kapitel ausführlich auseinander gesetzt. Er ist dem Wunsche entsprungen, den Unterricht in der chemischen Technologie an technischen Hochschulen möglichst so zu gestalten, daß bei den Hörern der technische Geist und das selbständige technische Denken entwickelt werde. Ob dieser Zweck — wie der Verfasser wünscht und hofft — erreicht wurde, wird am besten der Erfolg lehren!

Der erste Band umfaßt die Technologie der Wärme: die Brennmaterialien, die Feuerungen und die Kälteindustrie. Erstere beiden Themen wurden einerseits wegen ihrer hohen technischen Wichtigkeit, anderseits aus dem Grunde ausführlicher behandelt, weil hier besonders Gelegenheit geboten ist, den Geist durch Beurteilung von Vor- und Nachteilen und Abwägung derselben für einen gegebenen Fall, technisch zu schulen.

Möge das Buch seinen Zweck, die Heranbildung tüchtiger chemischer Techniker, erfüllen, und sich auch unter den bereits in der Praxis stehenden Fachgenossen Freunde erwerben.

Wien, im Juni 1905.

Der Verfasser.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Einführung.

		Seite
1. Kapitel:	Allgemeines	1
2. „	Die Energien	12
I. Buch:	**Die chemische Technologie der Wärme und der Brennstoffe.**	35
I. Teil:	Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien	39
1. Kapitel:	Die Messung hoher Temperaturen (Pyrometrie)	39
2. „	Pyrometrie (Fortsetzung)	55
3. „	Pyrometrie (Schluß)	70
4. „	Verbrennungswärme und ihre Bestimmung	94
5. „	Indirekte Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme	114
6. „	Unvollständige Verbrennung	122
7. „	Verbrennungstemperatur	131
8. „	Brennmaterialien (Allgemeines)	144
9. „	Holz	149
10. „	Fossile, feste Brennstoffe (Allgemeines)	162
11. „	Torf	175
12. „	Braunkohlen	182
13. „	Steinkohlen und Anthrazit	194
14. „	Künstliche feste Brennstoffe	214
15. „	Holzkohle	218
16. „	Torfkohlen, Koke und Briketts	242
17. „	Verkokungsapparate	258
18. „	Flüssige Brennstoffe	269
19. „	Gasförmige Brennstoffe	272
20. „	Generator- oder Luftgas	276
21. „	Wassergas	301
22. „	Mischgas, Gichtgas und regenerierte Verbrennungsgase	323
23. „	Apparate zur technischen Gewinnung von Heizgasen	328

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class

Digitized by Google

Digitized by Google

Werkzeuge (im weitesten Sinne genommen). Da handelte es sich nun zunächst darum, aus den von der Natur gebotenen mineralischen, pflanzlichen und tierischen Stoffen das für bestimmte Zwecke geeignetste Material auszuwählen, wodurch seine Kenntnisse von der Natur eine wesentliche Erweiterung erfuhren. Da sich aber nicht überall jenes Material vorfand, das für seine Werkzeuge und Geräte, etc. besonders geeignet war, mußte der Mensch trachten, dasselbe aus jenen Orten zu beziehen, an welchen es vorkam, und damit entstand der Handel und Verkehr.

Einen ganz enormen Kulturfortschritt bedeutete es, als der Mensch das Feuer zu benützen lernte; es ist dies ein Fortschritt, der für uns deshalb von besonderem Interesse ist, weil mit ihm die chemische Industrie ihren ersten Anfang nahm. Hieran knüpft sich dann weiter die Herstellung von gebrannten Tongefäßen — also die Anfänge der Keramik — und die Metallgewinnung, die Metallurgie, beide gleichfalls von hervorragendster Bedeutung für die Entwicklung der Kultur, weil sie Materialien lieferten, die zur Herstellung von Waffen und Geräten mannigfachster Art besonders geeignet sind.

In anderer Richtung schlossen sich hieran — um nur bei den chemisch-technischen Fortschritten zu bleiben — die Zubereitung von Speisen durch Kochen, Braten und Backen, die Herstellung alkoholischer Getränke durch Gärung, die Anwendung der Gärung beim Brotbacken, das Gerben, Färben u. s. w.

Anfangs lebte jeder Mensch allein oder höchstens zu kleinen Familien vereint. Mit wachsender Kultur, namentlich mit dem Auftreten von Viehzucht und Ackerbau, welche das Zusammenleben mehrerer Menschen auf die Dauer gestatteten, weil sie denselben die notwendigsten Lebensbedürfnisse sicherten, entstanden zunächst durch das Beisammenbleiben verwandter Familien, die Stämme, und aus diesen allmählich die Völker. Hiedurch war aber auch die Möglichkeit der Arbeitsteilung geboten, indem sich die einzelnen Mitglieder solcher Familiengruppen oder Stämme, ihrer Neigung und besonderen Geschicklichkeit entsprechend, der Lösung bestimmter Aufgaben zuwendeten. So entstanden allmählich im Verlauf der Jahrtausende die verschiedenen Stände und Gewerbe. Diese Gewerbe aber waren der erste Keim, aus welchem sich die heutige Technik und Industrie entwickelte.

Solange im Mittelalter die Scholastik herrschend war, gab es zwar einzelne Gewerbe, welche meist nach alt vererbten, oft geheim gehaltenen Rezepten arbeiteten; aber es gab noch keine eigentliche Technik im heutigen Sinne; ja es konnte auch keine geben, weil die damalige Art zu denken, die sich auf relativ wenige,

Digitized by Google

oft recht mangelhafte und zusammenhangslose Beobachtungen stützte und die von unserer heutigen, auf naturwissenschaftlicher Grundlage beruhenden Denkweise himmelweit verschieden war, einen zielbewußten Fortschritt der Gewerbe, also die Entwicklung einer rationellen Technik kaum möglich machte. Erst das Zeitalter der Humanisten brachte da eine Wandlung, indem es uns zur Betrachtung der Natur zurückführte und so das Denken in moderne Bahnen leitete.

Natürlicherweise konnte sich dieser Umschwung nur sehr langsam vollziehen, denn einerseits gibt es für einen Menschen, der nicht von Jugend auf daran gewöhnt ist, kaum eine schwierigere Aufgabe als die, richtig beobachten und diese Beobachtungen richtig überdenken zu lernen, und anderseits bildeten die Gelehrten damals, ganz ebenso wie die Gewerbe, eine eigene, streng abgeschlossene Zunft, und es mußte naturgemäß lange dauern, bis die zwischen beiden gähnende Kluft teils ausgefüllt, teils überbrückt wurde, so daß Gewerbe und Wissenschaft Hand in Hand gehen konnten.

Zunächst mußten sich die Wissenschaften selbst entwickeln, bevor sie auf die Gewerbe befruchtend einwirken konnten; doch stellten sich — wenigstens in einzelnen Richtungen — gar bald Wechselbeziehungen her, die wesentlich dazu beitrugen, die erwähnte Kluft zum Verschwinden zu bringen und Wissenschaft wie Gewerbe zu fördern. Hieher gehören, um nur einige wenige Beispiele anzuführen, die Buchdruckerkunst, welche den geistigen Verkehr förderte und wesentlich zur Hebung der Volksbildung beitrug, so wie die Erfindung der Dampfschiffe und Eisenbahnen, welche einen regen persönlichen Verkehr der Völker hervorriefen und den Handel zu einer Weltmacht erhoben, wodurch der Industrie auf der einen Seite neue Absatzgebiete erschlossen, auf der anderen aber eine Konkurrenz wachgerufen wurde, die zu Verbesserungen zwang. — Diese Erfindungen selbst aber mußten schon eine Entwicklung einzelner technischen Fächer hervorrufen, die wieder dem Ganzen zu gute kam.

Auf diese Weise entstand im Verlaufe des vorigen Jahrhundertes allmählich die moderne Technik, es entstanden die technischen Wissenschaften, und was der Anfang des 19. Jahrhundertes langsam entwickelt hatte, entfaltete sich am Ende desselben zu einem stolzen Baume, unter dessen Schatten und von dessen Früchten heute die ganze kultivierte Menschheit lebt. Der enorme Aufschwung der heutigen Technik aber beruht nur auf der richtigen praktischen Verwertung der Naturwissenschaften.

Digitized by Google

Aber während es früher die Wissenschaften waren, welche die Technik befruchteten, hat sich heute die Sachlage bereits teilweise umgekehrt! Freilich wird auch heute noch — und zwar in einem Maße, wie in keiner früheren Zeitperiode — jede neue wissenschaftliche Entdeckung sofort von der Technik aufgegriffen und praktisch verwertet; aber es mehren sich auch von Tag zu Tag die Fälle, wo der Techniker selbst genötigt ist, zur Lösung einer technischen Aufgabe wissenschaftlich zu arbeiten, zu forschen, ja auch wissenschaftliche Entdeckungen zu machen.

Hieraus ergeben sich von selbst die Anforderungen, welche man heute an einen tüchtigen Techniker stellen muß und auch wirklich stellt.

Er muß gründliche wissenschaftliche Vorbildung besitzen und selbständig wissenschaftlich arbeiten können; er soll aber auch praktische Erfahrungen sammeln, wozu ein gut ausgebildetes Beobachtungsvermögen gehört, und er muß die Fähigkeit besitzen, die Lehren der Wissenschaft ins Praktische umzusetzen, d. h. sie praktisch zu verwerten. Zu diesem Zwecke aber muß er nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch denken können und das ist nicht ganz dasselbe!

Wir haben früher gesehen, wie sich die zünftigen Gewerbe allmählich in die moderne Technik und Industrie umwandelten. Wie alle großen Umwandlungen, konnten sich auch diese nicht schmerzlos vollziehen und so entstand der Gegensatz zwischen Kapital und Arbeiterschaft, der Kapitalismus und der Sozialismus. Zwischen dem Kapitale, das die Möglichkeit schafft, große Industrien ins Leben zu rufen und den Arbeitern, welche in erster Linie die Kraft repräsentieren, die in der Industrie produzierend auftritt, steht der geistige Leiter, der Ingenieur in der Mitte. Neben der geistigen Leitung fällt ihm somit auch die Aufgabe zu, nicht allein die Disziplin, also den geordneten Gang des Unternehmens aufrecht zu erhalten, indem er tätig ist, sondern auch ausgleichend und vermittelnd zwischen diesen Gegensätzen zu wirken. Das ist weder eine leichte noch angenehme, aber eine sehr wichtige Aufgabe! Ihre Lösung erfordert festes Auftreten nach beiden Richtungen, ja manchmal scheinbare Härte; daneben aber ein warmes Herz und den eifrigen Wunsch, die Ursachen zu ergründen, die den Bestrebungen auf beiden Seiten zu Grunde liegen.

Jeder Arbeiter, auch der geistige, der Ingenieur, will mit Recht seinen Lohn und es ist begreiflich und völlig gerechtfertigt, daß auch der Kapitalist, der einem Unternehmen sein Vermögen leiht, davon einen Gewinn haben will und darin liegt die Hauptursache der auftretenden Gegensätze. Aber auch das industrielle Unternehmen

Digitized by Google

als solches soll und muß etwas erwerben. Es muß Kapitalien sammeln, um gegen unvorhergesehene Ereignisse geschützt zu sein, um Neueinrichtungen treffen zu können, wenn eine bedrohliche Konkurrenz auftritt u. s. w. Jede Industrie muß daher bestrebt sein, einen Gewinn zu erzielen. Soll daher die Leitung eines technischen Unternehmens in der Hand des Technikers bleiben, so muß dieser auch in kaufmännischen Fragen zu Hause sein. Hiezu kommen noch volkswirtschaftliche Fragen von größter Bedeutung, in denen er mitzusprechen nicht bloß befugt, sondern auch bemüßigt ist.

Jede Industrie, also auch die chemische, braucht Gebäude, Apparate, Maschinen, Verkehrsmittel etc. und der richtige technische Chemiker muß auch von diesen etwas verstehen. Das liegt nicht allein im Interesse der Industrie, sondern auch in seinem eigenen Standesinteresse, weil sonst nicht nur die oberste Leitung in die Hand des Kaufmannes fällt, sondern ihm auch beim Betrieb andere Techniker vorgezogen werden können. Letztere Gefahr ist gar nicht unbedeutend, da gerade gegenwärtig — von Amerika ausgehend — wo Mangel an Arbeitskräften und hohe Löhne dazu zwingen, das Bestreben vorherrscht, durch gute mechanische Einrichtungen die Betriebskosten möglichst zu verringern.

Ebenso, wie für die Erhaltung der Maschinen und Apparate, ist aber auch für die Erhaltung des Menschenmateriales — die Arbeiter — Sorge zu tragen. Hieher gehören die verschiedensten Wohlfahrtseinrichtungen (Spitäler, Bäder, Schulen, etc.), die namentlich bei der deutschen Industrie hoch entwickelt sind und die wieder mancherlei spezielle Kenntnisse erfordern.

Hiezu kommt noch eine letzte wichtige Eigenschaft des Technikers: die Fähigkeit kaltes Blut zu bewahren, eine Eigenschaft, von der oft nicht allein bedeutende Werte, sondern auch zahlreiche Menschenleben abhängen können und die noch eine zweite wichtige Eigenschaft mit sich bringt, nämlich den Mut, der in Augenblicken der Gefahr nicht blindlings und tollkühn dreinfährt, sondern — alle Möglichkeiten rasch erwägend — rettet, was zu retten ist!

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, ist es ziemlich viel, was heute von einem Techniker verlangt wird, und es entsteht nun die Frage, in welcher Weise der technische Chemiker alle diese Eigenschaften und Kenntnisse erwerben kann.

Kaltes Blut und Charakterfestigkeit sind Eigenschaften, die sich jeder selbst erwerben muß, die also weiterhin außer Betracht fallen. Aber auch praktische Erfahrungen kann keine Schule und kein Lehrer, also auch kein Lehrbuch vermitteln, denn diese praktischen Erfahrungen bestehen nur zum kleinsten Teile aus Erfahrungs-

Digitized by Google

tatsachen, die ja allerdings in Spezialwerken aufgeführt werden müssen, sondern weit mehr in der Fähigkeit, diese Erfahrungstatsachen anzuwenden und nutzbar zu verwerten. Das lernt man am besten in der Praxis selbst und hiezu gehört in erster Linie ein offenes Auge. Das was in dieser Richtung der Unterricht zu leisten vermag, besteht in der Anregung zum technischen Denken, worauf wir gleich nochmals zurückkommen wollen.

Hingegen ist es Aufgabe der Schule, den Hörern eine möglichst gründliche wissenschaftliche Vorbildung zu geben, d. h. ihnen, soweit es die Zeit erlaubt, eine gediegene theoretische Basis zu bieten, auf der sie dann selbst weiter aufbauen können; dieselben aber auch zu selbständigem wissenschaftlichen Arbeiten, zum selbständigen wissenschaftlichen und technischen Denken anzuleiten, das Beobachtungs- und Urteilsvermögen zu kräftigen und — soweit es die Verhältnisse erlauben — an Beispielen zu zeigen, in welcher Weise man die Lehren der Wissenschaft in der Praxis nutzbar machen kann.

Freilich ist auch diese Aufgabe nicht so leicht zu lösen als es im ersten Augenblick vielleicht erscheint. Vor allem ist die Zeit, welche beispielsweise an den Hochschulen für die Vorlesungen über chemische Technologie zu Gebote steht, so kurz, daß es ganz unmöglich ist, alle hieher gehörigen Industriezweige nur einigermaßen erfolgreich zu besprechen. Bei solchen Vorlesungen können somit nur jene Zweige der chemischen Technologie eingehend besprochen werden, die entweder von hervorragender industrieller Bedeutung sind (wie Brennstoffe, technische Feuerungen, chemische Großindustrie, Eisen, etc.) oder die zur Ausbildung der früher erwähnten Eigenschaften des Technikers besonders geeignet erscheinen. Dabei wird es im allgemeinen gut sein, auf die Besprechung der theoretischen Grundlagen der verschiedenen Prozesse das Hauptgewicht zu legen und sich bei Besprechung der Apparatur etc. auf die wichtigsten Typen zu beschränken, wobei es manchmal vorkommen kann, daß als solche typische Beispiele nicht die neuesten, sondern auch ältere Konstruktionen gewählt werden, wenn sie den typischen Charakter deutlicher erkennen lassen.

Wenn diese Grundsätze auch für die Abfassung eines Lehrbuches der chemischen Technologie gelten, so hat man hier doch einen etwas weiteren Spielraum, da bei einem solchen gerade in Bezug auf die Auswahl der verschiedenen Industrien kein solcher Zwang zur Beschränkung besteht, wie bei Vorlesungen. Freilich soll auch ein derartiges Lehrbuch, das ja in erster Linie zur Ergänzung der Vorlesungen bestimmt ist, nicht zu umfangreich werden und es kann nie mehr bieten als eine Enzyklopädie.

Digitized by Google

Einem Buche gegenüber bietet aber der mündliche Vortrag den großen Vorteil, daß der Lehrer an den Augen seiner Hörer sieht, ob er verstanden wurde und — wenn dies nicht der Fall sein sollte — näher auf den Gegenstand eingehen kann. Ein Lehrbuch kann daher auch den mündlichen Vortrag nie ganz ersetzen, kann aber zur Ergänzung der Vorlesungen gute Früchte tragen.

Aber weder der mündliche Vortrag noch ein Lehrbuch reichen hin, alle jene Ziele zu erreichen, die der Hochschulunterricht erreichen soll. Zu diesem Zwecke müssen noch zwei weitere Unterrichtsmittel herangezogen werden: das technologische Praktikum und die Exkursionen. Ersteres darf sich aber nicht allein auf analytische Arbeiten beschränken, im Gegenteile soll der Hörer, wenn er sich mit der chemischen Technologie zu beschäftigen beginnt, bereits ein guter Analytiker sein. Freilich wird er auch im technologischen Praktikum analysieren müssen; aber das darf nicht Hauptzweck desselben sein! Hier treten einerseits präparative Arbeiten, anderseits die Lösung von Aufgaben in den Vordergrund, wie sie in der Praxis tatsächlich vorkommen können, ja es wird sich auch empfehlen, mit den Hörern Konstruktionsübungen vorzunehmen, sie Projekte ausarbeiten oder ausgearbeitete Projekte begutachten zu lassen. Das geht nun freilich weit über den gewöhnlichen Rahmen des chemisch-technischen Unterrichtes und erfordert eine bedeutend gesteigerte Leistung von Seite des Lehrpersonales, trägt aber wertvolle Früchte. Diese Art des Unterrichtes läßt sich auch nur schwer in den gewöhnlichen technologischen Laboratorien durchführen und drängt zur Errichtung technologischer Seminarien, die auch noch den weiteren Vorteil bieten, einem anderen Übelstande zu begegnen, der dem landläufigen chemisch-technischen Unterricht anhaftet. Wie schon erwähnt, kann dieser Unterricht nur ein enziklopädischer sein, und der reicht für eine gründliche technische Schulung lange nicht hin. Dem läßt sich nun dadurch abhelfen, daß man — unbeschadet der bisherigen enzyklopädischen Behandlung des ganzen technologischen Stoffes — den Hörern in den Seminarien Gelegenheit bietet, am besten nach ihrer freien Wahl, sich mit einem begrenzten Teile der chemischen Technik eingehender zu befassen.

Die Exkursionen endlich sind gleichfalls ein wichtiges Unterrichtsmittel, weil sie den Hörern einerseits Gelegenheit geben, die industriellen Einrichtungen in natura kennen zu lernen, anderseits aber einen, wenn auch bescheidenen Einblick in das technische Getriebe gewähren. Sollen dieselben wirklich den Nutzen stiften, den sie zu leisten im stande sind, so müssen freilich eine Reihe von Bedingungen erfüllt werden. Die Zahl der Teilnehmer soll

Digitized by Google

nicht zu groß sein; bei größerer Hörerzahl sollten daher die Exkursionen geteilt werden. Die Aufnahmsfähigkeit des Menschen bedarf einer sorgfältigen Berücksichtigung. Man soll daher anfangs nur kleine Exkursionen machen, um die Beobachtungsfähigkeit der Hörer zu kräftigen. Auch soll man erst dann eine Exkursion unternehmen, wenn der betreffende Industriezweig bereits in den Vorlesungen besprochen wurde. Wesentlich gesteigert wird das Interesse für Exkursionen und die geistige Verarbeitung des Gesehenen durch die schon oben erwähnten Konstruktionsübungen beziehungsweise die Ausarbeitung von Projekten. Auch wäre es vorteilhaft, wenn an den technologischen Exkursionen die Lehrkraft für Maschinenkunde, eventuell auch für Hochbau teilnehmen würden. Natürlich muß — soll der beabsichtigte Zweck erreicht werden — den Exkursionen vom Staate, den Bahnverwaltungen und von Seite der Industriellen jede mögliche Erleichterung gewährt werden.

Daß endlich auch gut gewählte technologische Sammlungen ein schätzenswertes Unterrichtsmittel bilden, bedarf kaum einer Erwähnung.

Wenn wir uns nun dem eigentlichen Gegenstande unserer Betrachtungen — der chemischen Technologie — zuwenden, so stoßen wir zunächst auf einige Schwierigkeiten, beim Versuche, den Begriff „Technologie“ genau zu definieren.

Der Name unserer Wissenschaft bedeutet in wörtlicher Übertragung „Lehre von den Künsten“ (τέχνη, λόγος). Man könnte sich daher verleitet fühlen, die Technologie als die Lehre von allen möglichen Kunstfertigkeiten aufzufassen, so daß sie einerseits auch alle schönen Künste (Plastik, Malerei, Musik etc.), anderseits aber auch alle Handwerke, welche die verschiedensten zum unmittelbaren Konsum bestimmten Gebrauchsgegenstände liefern, umfassen müßte. Das ist nun keineswegs der Fall und ebensowenig, wie Künste und Handwerke, gehören auch Landwirtschaft, Viehzucht und Bergbau, welche die Rohstoffe zur Weiterverarbeitung liefern, oder Handel und Verkehr, welche die Rohstoffe den Konsumenten zuführen und in den allgemein anerkannten Wertmesser, d. i. in Geld, umsetzen, in das Gebiet der Technologie.

Anderseits aber bedienen sich die verschiedenen, aus dem Gebiete der Technologie ausgeschlossenen Erwerbszweige mannigfacher Hilfsmittel (Düngersubstanzen, Kraft- und Bearbeitungsmaschinen, Transportmittel, etc.) und Methoden (Sprengtechnik, Aufbereitungsmethoden, u. s. w.), die doch wieder in das Bereich der Technologie gehören.

Noch verwickelter wird aber die Sache dadurch, daß die Technologie nicht allein Stoffe, sondern auch Energien so umzuwandeln

Digitized by Google

bestrebt ist, daß sie einer zweckmäßigeren Anwendung fähig, also für den Menschen nützlicher und wertvoller werden.

Man könnte somit — wenn auch noch immer nicht ganz präzise — die Technologie als jene Wissenschaft definieren, welche die von der Natur oder von der Industrie gebotenen Stoffe und Energieformen so umwandelt, daß sie besser nutzbar, also wertvoller werden.

In welchem Grade der Wert eines Stoffes mit seiner Bearbeitung steigen kann, zeigt folgendes Beispiel, das einer Studie des englischen Eisenhüttenmannes Lowthian Bell entnommen ist.

Preis von 1 *kg*	Kronen	Mark
Roheisen	0·048	0·04
Schienenstahl	0·066	0·055
Gas- und Wasserleitungsröhren	0·096	0·08
Bessemerstahl	0·096—0·120	0·08—0·10
Bessemerstahldraht	1·44	1·20
gewöhnliche Nähnadel aus vorigem	6·24	5·20
feiner Draht	6·72	5·60
fertige feine Nadeln daraus	8·06	6·72
gewöhnliche Chronometerfedern	14·40	12·—
feinste Uhrfedern	9600·00	8000·—

Die Umwandlungen von Stoffen und Energien lassen sich aber nur in der Weise erreichen, daß

1. hiebei gewisse Arbeitsmengen aufgewendet werden und
2. gleichzeitig ein gewisser Bruchteil der umgewandelten Stoff- und Energiemengen als weiter nicht nutzbar, einen unvermeidlichen Abfall — den Kalo — ergibt.

Die Arbeit nun, welche zur Erreichung der beabsichtigten Umwandlungen aufgewendet werden muß, erfordert noch gewisse Hilfsapparate, wie Maschinen, Öfen, Gebäude etc. und die Betriebskosten sind somit zweierlei Art:

a) Anlagekosten (die amortisiert werden müssen) und

b) eigentliche Betriebskosten (Löhne, Preise der Rohmaterialien, Transportkosten, Steuern etc.);

c) hiezu kommt noch — um eine Industrie gegen alle Eventualitäten zu schützen — ein Reservefonds.

Anderseits aber stellen die mit der Bearbeitung beziehungsweise Umwandlung unvermeidlich verbundenen Verluste an Stoff und Energie eigentlich einen Verlust an Betriebskapital dar, der die Betriebs- beziehungsweise Gestehungskosten erhöht.

Um also möglichst rationell zu arbeiten, müssen alle diese Auslagen und Verluste tunlichst verringert werden.

Digitized by Google

Die Verminderung der Anlage- und Betriebskosten hängt aber in erster Linie von den angewendeten Methoden ab, und es wird im allgemeinen eine Arbeitsmethode um so zweckmäßiger sein:

1. Je geringer die Anlagekosten sind;

2. je weniger und je billigere Arbeitskräfte und Materialien erforderlich sind, also auch

3. je schneller die Bearbeitung durchgeführt werden kann, weil dadurch die erforderlichen Arbeitskräfte (im weitesten Sinne genommen) sowie die Fabriksanlagen, also auch das Anlagekapital um so besser ausgenützt werden und

4. je günstiger — sowohl bezüglich des Ankaufes und der Zufuhr des Rohmateriales als des Absatzes und der Abfuhr der Produkte, der Lohnverhältnisse, etc. — die Bearbeitungsstätte gelegen ist;

5. je geringer die Verluste an Rohmaterial und Energie werden. In letzterer Hinsicht kann eine technische Bearbeitungsmethode in vielen Fällen rentabel werden, wenn es gelingt, diese Verluste wenigstens teilweise in der Art wieder nutzbar zu machen, daß sie entweder bei dem betreffenden Arbeitsvorgange selbst neuerdings in irgend einer Weise in Verwendung gelangen können (Regenerierung) oder in solche Nebenprodukte umgewandelt werden, welche einen vorteilhaften Absatz finden können (Aufarbeitung der Abfälle und Darstellung von Nebenprodukten).

6. Natürlich spielt bei diesen Verhältnissen auch die Qualität der gewonnenen Produkte oder — was für den Industriellen ziemlich gleichwertig ist — der Verkaufspreis derselben eine große Rolle, so daß bei besserer Qualität des Endproduktes der Erzeugungspreis höher sein kann als bei niederer Qualität.

Die Art der Bearbeitung kann nun eine verschiedene sein:

So kann es sich beispielsweise bei der Bearbeitung von Stoffen nur darum handeln, ihre Form zu verändern (sie zu zerkleinern, zu größeren Stücken zu vereinigen, oder bei gleicher Stückgröße ihnen eine andere Gestalt zu geben) oder aber sie auf mechanischem Wege in verschiedene wertvolle Produkte zu sondern (die sogenannte Aufbereitung). Bei Energien aber kann es beabsichtigt sein, dieselben in nutzbarere Formen umzuwandeln (z. B. die Energie fallenden oder fließenden Wassers oder der bewegten Luft durch Anwendung von Wasserrädern, Turbinen und Windmühlen; oder die Umwandlung gewisser Energieformen in andere, wie beispielsweise in Dynamomaschinen und Elektromotoren). Es ist jener Teil der Technologie, welcher als mechanische Technologie bezeichnet wird, der sich mit diesen Umwandlungen beschäftigt.

Digitized by Google

In einem anderen Falle wird es sich hingegen darum handeln, die Rohstoffe durch chemische Veränderungen in chemisch anders zusammengesetzte Stoffe umzuwandeln oder chemische Energie in andere Energieformen umzusetzen (in mechanische Energie, Wärme, Licht und Elektrizität). Alle diese Fälle gehören in das Gebiet der chemischen Technologie.

Freilich greifen beide Zweige der Technologie so innig ineinander, daß es ganz unmöglich ist, eine scharfe Grenze zwischen beiden zu ziehen. So wird beispielsweise die Papierfabrikation und die Gießerei häufig sowohl in den Lehrbüchern der mechanischen, als in jenen der chemischen Technologie behandelt, während die Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels oder der gediegen auftretenden Metalle oft nur in der chemischen Technologie besprochen wird, obwohl wir es in letzteren Fällen nur mit mechanischen oder physikalischen Vorgängen zu tun haben.

Auch muß sich die chemische Technologie neben chemischer oft auch solcher Hilfsmittel bedienen, welche eigentlich ins Gebiet der mechanischen Technologie gehören und der technische Chemiker kommt in der Praxis, wie schon erwähnt, häufig in die Lage, auch von Wasserrädern, Dampfmaschinen, Gebläsen, Luftpumpen etc. etwas verstehen zu müssen. Oft greifen auch mechanische und chemische Veränderungen so innig ineinander (wie beim Glühen von Blechen, beim Schweißen von Eisen, beim Stahlhärten etc.), daß man von den betreffenden Vorgängen nur dann einen richtigen Begriff erhält, wenn man sie nicht einseitig, sondern sowohl vom mechanisch- als vom chemisch-technischen Standpunkte aus betrachtet.

Nach dem eben Gesagten zerfällt die chemische Technologie in zwei Hauptgruppen:

I. die chemische Technologie der Energien,

II. die chemische Technologie der Stoffe.

Mit ersterem Gegenstand soll sich das vorliegende Buch beschäftigen.

Freilich benützt auch die chemische Technologie der Stoffe Energien, um jene Stoffe zu bilden, deren Herstellung sie beabsichtigt, während anderseits die chemische Technologie der Energien Stoffe verwenden muß, die als Träger der chemischen Energie dienen. Ist also auch eine strenge Scheidung zwischen diesen beiden Gruppen nicht durchführbar, so dürfte sie doch für das Studium manche Vorteile bieten.

Wir verstehen sonach unter chemischer Technologie der Energien jene Wissenschaft, welche sich mit der technischen Umwandlung von chemischer Energie in andere Energieformen beschäftigt.

Digitized by Google

Es handelt sich hier also um die Umwandlung von chemischer Energie in

a) Wärme (durch Verbrennung oder andere chemische Vorgänge gewonnen oder verbraucht. Hieher gehören somit einerseits die Feuerungen, anderseits die Kältemischungen);

b) in mechanische Energie (Explosivstoffe und, im weitesten Sinne, auch Gasmotoren);

c) in strahlende Energie (hauptsächlich in Licht, also die Beleuchtung auf chemischem Wege; die Umwandlung in Wärmestrahlen würde allerdings auch hieher gehören, muß aber des Zusammenhanges wegen schon bei den Feuerungen besprochen werden);

d) in Elektrizität (galvanische Batterien und Akkumulatoren).

Die chemische Technologie der Energien (namentlich jene der Wärme, der Explosivstoffe und der Beleuchtung) läßt sich nicht gut von jenen Stoffen trennen, deren chemische Energie in andere Energieformen umgesetzt werden soll, weshalb auch die Technologie dieser Stoffe hier besprochen werden muß.

II. Kapitel.

Die Energien.

Energie ist bekanntlich die Fähigkeit Arbeit zu leisten,*) wobei wir unter Arbeit ganz allgemein irgend eine Zustandsänderung verstehen wollen.

Alle unsere industriellen Operationen bedürfen zu ihrer Durchführung einen beträchtlichen Aufwand an Energie, z. B. mechanische Energie zur Bearbeitung der Metalle, zum Zerkleinern von Phosphaten und Zement, sowie vieler Rohmaterialien, zur Bewegung aller Arten von Stoffen; Wärme zum Schmelzen der Metalle, zum Brennen von Kalk, Zement und Tonwaren; Elektrizität zur Beleuchtung, zur Aluminium- oder Chlorgewinnung, zur Kupferraffination; Licht zur Beleuchtung und zur Photographie, chemische Energie zur Erzeugung chemischer Produkte, wie Kaliumchlorat, Explosivstoffe, etc.

Energie kann man nicht aus Nichts erschaffen; sie muß aus natürlichen Energiereservoiren geschöpft werden, in denen sie angesammelt ist. Man kann nur die verschiedenen Formen der Energie,

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, I, p. 10.

Digitized by Google

die in der Natur aufgestapelt sind, mit Hilfe geeigneter Maschinen in andere umwandeln, ohne ihre Gesamtmenge vergrößern zu können. Das ist beispielsweise die Aufgabe der Dampfmaschinen, der elektrischen Maschinen, der galvanischen Elemente, etc.

Von den natürlichen Energiereservoiren haben folgende vier industrielle Bedeutung:

1. Belebte Motoren (Mensch, Pferd, etc.);
2. Fallendes Wasser (Wasserfälle, Bäche, Flüsse und Ströme);
3. Bewegte Luft (bei den Windmotoren und Segelschiffen);
4. Stoffe, in denen chemische Energie aufgespeichert ist. Unter diesen nehmen die Brennstoffe die wichtigste Stelle ein.

Alle diese technischen Energiequellen sind aber in Wirklichkeit nur Zwischenreservoire, die ihre Energie mehr oder weniger unmittelbar von der Sonne beziehen. Die Sonne ist somit für uns in letzter Linie die ursprüngliche Quelle, aus der alle Arbeit, alle Wärme, alle Elektrizität und alle chemischen Erscheinungen an der Erdoberfläche stammen. Die Sonne überträgt ihre Energie auf die Wasserfälle, indem sie das Meerwasser erwärmt und in Dampf verwandelt. Sie überträgt ihre Energie auf Vegetabilien, indem sie durch Einwirkung ihrer Strahlen die Kohlensäure der Luft zersetzt, die Pflanzen aber im Erdboden in fossile Kohle, im Tierkörper in Muskeln umwandelt.

Freilich geht auf diesem Wege, wie leicht einzusehen, ein großer Teil der Sonnenenergie verloren. So muß beispielsweise dem Wasser, um es zu verdampfen, die ganze latente Verdampfungswärme zugeführt werden, die ihm bei seiner Kondensation zu flüssigem Wasser wieder entzogen wird und ein erheblicher Teil des in den Bergregionen kondensierten Wassers kann teils aus praktischen Gründen, teils weil es im Erdboden versickert, endlich aber auch deshalb nicht nutzbar gemacht werden, weil es auf seinem Wege talabwärts neuerdings verdampft, so daß die Versuche, die strahlende Energie der Sonne unmittelbar auszunützen, alle Beachtung verdienen. Aber, strenge genommen, handelt es sich hier nur um Energieverluste für die Technik, nicht aber um solche für die Erde selbst, indem beispielsweise die Kondensation des Wasserdampfes zur Erwärmung der Luftschichten beiträgt, in welchen sie erfolgt.

Die strahlende Energie der Sonne ist also die einzige Quelle, aus welcher eine Vermehrung des Energieinhaltes unserer Erde erfolgen kann und ebenso ist auch die Ausstrahlung der Erde in den Weltraum die einzige Ursache eines Energieverlustes derselben.

Digitized by Google

Bevor wir auf die chemische Technologie der Energien näher eingehen, dürfte es sich empfehlen, die verschiedenen Energieformen etwas näher kennen zu lernen.*)

Alle Veränderungen, welche sich an einem Systeme vollziehen können, lassen sich auf drei Grundbegriffe beziehen: Die Masse (M), den Raum (der als dritte Potenz der Strecke (L) aufzufassen ist) und die Zeit (T). Alle diese Änderungen sind auf Umwandlungen der vorhandenen Energien zurückzuführen, und wir können somit auch alle Energieformen messen, wenn wir als Maßeinheiten die Masse, die Strecke und die Zeit wählen.

Lassen wir ein System, ohne demselben Energie zuzuführen oder zu entziehen, eine Reihe von Veränderungen durchmachen, so daß dasselbe wieder in den Anfangszustand zurückkehrt, so enthält das System schließlich dieselben Energieformen, und zwar in denselben Mengen wie anfangs. Energien können somit weder verschwinden noch entstehen, sie können sich nur ineinander umwandeln.

Die mathematischen Ausdrücke für alle Energiearten lassen sich in zwei Faktoren zerlegen, den Kapazitäts- und den Intensitätsfaktor. Ersterem kommt eine mehr oder minder große Unveränderlichkeit zu, während vom letzteren das Gleichgewicht abhängt. Gleichgewicht zwischen zwei Energien tritt aber dann ein, wenn die Intensitäten derselben gleich sind. Bezeichnen wir die Energie, ihren Intensitäts- und ihren Kapazitätsfaktor der Reihe nach mit E, i und c, so ist

$$E = i.c$$

und daher

$$dE = i.dc + c.di$$

das gibt für konstantes c

$$\frac{dE}{di} = c,$$

für konstantes i aber

$$\frac{dE}{dc} = i,$$

womit diese Energiefaktoren deutlich definiert sind.

Man unterscheidet folgende Energiearten:

1. Mechanische Energie.
2. Wärme.
3. Elektrische und magnetische Energie.

*) Nach Ostwald „Lehrb. d. allg. Chemie", II. Diese Darstellung bietet den Vorteil, von allen Vorstellungen über die Materie unabhängig zu sein und in vielen Fällen die mathematische Behandlung zu vereinfachen.

Digitized by Google

4. Chemische und innere Energie.
5. Strahlende Energie.

A. Die mechanische Energie kann in folgenden verschiedenen Arten auftreten.

a) Bewegungsenergie (auch kinetische oder aktuelle Energie oder lebendige Kraft genannt),
b) Raumenergie, die wieder sein kann:
α) Distanzenergie,
β) Flächenenergie,
γ) Volumsenergie.

A. Die Bewegungsenergie ist einerseits den bewegten Massen, anderseits dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional. Ihr mathematischer Ausdruck ist

$$E_k = \frac{1}{2} m.v^2.$$

Je nachdem man diesen Ausdruck zerlegt, erhält man als Kapazitätsgröße entweder die Masse m (die absolut unveränderlich ist) oder die sogenannte „Bewegungsgröße" (m v, der nur eine relative Unveränderlichkeit zukommt), während als Intensitätsgrößen entweder das halbe Quadrat der Geschwindigkeit $\left(\frac{v^2}{2}\right)$ oder die Geschwindigkeit selbst (v) anzusehen ist.

Als Einheit der kinetischen Energie gilt das Erg (E), das ist jene Energie, welche die Masse eines Grammes besitzt, wenn sie sich mit der Geschwindigkeit 1 *cm* per Sekunde bewegt. Die Dimension der kinetischen Energie (ausgedrückt in den Größen M, L und T) ist

$$[E_k] = \left[M \frac{L^2}{T^2}\right] = [M.L^2.T^{-2}]$$

Die Raumenergie tritt in drei verschiedenen Formen auf, je nachdem die Änderung der Energie mit einer gleichzeitigen Änderung einer Strecke, einer Fläche oder eines Volums zusammenhängt. Wir unterscheiden daher:

Art der Raumenergie:	Kapazität:		Intensität:
Distanzenergie	= Strecke	×	Kraft
Flächenenergie	= Fläche	×	Spannung
Volumsenergie	= Volum	×	Druck

Die Distanzenergie wirkt zwischen zwei Punkten in der Richtung ihrer Verbindungslinie. Bezeichnen wir die Strecke mit l, die Kraft mit f, so ist

$$E = l.f$$

Digitized by Google

und daher die Kraft

$$f = \frac{d\,E}{d\,l},$$

gleich dem Verhältnisse zwischen der Änderung der Energie mit der Strecke. Wandelt sich die Distanzenergie ausschließlich in kinetische Energie um (wie bei den gewöhnlichen mechanischen und den astronomischen Problemen), so stellt dieser Ausdruck die Beschleunigung dar und entspricht dann der landläufigen Definition von Kraft.

Die Flächenenergie betätigt sich an den Oberflächen von Flüssigkeiten und festen Körpern, ihr Intensitätsfaktor, die Spannung, ist mit der Kapillarkonstanten identisch.

Die Volumsenergie tritt besonders bei Gasen in die Erscheinung, ihre Faktoren sind Volum und Druck.

Hienach ergeben sich für die Dimensionen der Raumenergien und ihrer Faktoren folgende Ausdrücke

Kapazität	Intensität	Energie
Strecke $[L]$	Kraft $= [E\,L^{-1}]$	E
Fläche $[L^2]$	Spannung $= [E\,L^{-2}]$	E
Volum $[L^3]$	Druck $= [E\,L^{-3}]$	E

Es gibt nun zwei Arten der Distanzenergie, die eine Art derselben (Schwere genannt) wirkt zwischen zwei materiellen Punkten in der Art, daß die Energie mit der Entfernung zunimmt, bei unmittelbarer Berührung aber einen Minimalwert erreicht. Das Gesetz ihrer Wirksamkeit ist das Newtonsche Gravitationsgesetz. Bezeichnen wir die Distanzenergie mit E_d, die beiden aufeinander wirkenden Massen mit m_1 und m_2, ihre Entfernung mit r, so läßt sich dieses Gesetz ganz allgemein durch die Gleichung

$$E_d = c - j \cdot \frac{m_1 \cdot m_2}{r}$$

ausdrücken, in welcher c und j zwei Konstanten darstellt. Für $r = \infty$ wird dann $E_d = c$, erreicht somit in diesem Falle ein Maximum. Zu der gebräuchlichen Form dieses Gesetzes gelangt man durch Differentiation des obigen Ausdruckes. Man hat dann

$$\frac{d\,E}{d\,r} = f = \frac{j \cdot m_1 \cdot m_2}{r^2}.$$

Die Größe von c ist unbekannt, für die zweite Konstante fand man (im Gramm-Zentimeter-Sekundensystem ausgedrückt)

$$j = 6{\cdot}6 \times 10^{-8}$$

An der Erdoberfläche kann man für mäßige Höhen die Schwerkraft konstant und die Distanzenergie proportional den Höhen annehmen.

Digitized by Google

Die zweite Art von Distanzenergie kommt beispielsweise bei elektrisch geladenen Kugeln vor und unterscheidet sich von der vorigen dadurch, daß sie nicht bei unendlich großer, sondern bei unendlich kleiner Entfernung der aufeinander wirkenden Körper ihren Maximalwert erreicht. Sie ist gegeben durch den Ausdruck

$$E = j \frac{m_1 . m_2}{r}$$

woraus für die Kraft

$$\frac{d E}{d r} = - j \frac{m_1 . m_2}{r^2}$$

folgt. Die Kraft hat somit dieselbe Form wie im früheren Falle, aber entgegengesetztes Zeichen; während also die Schwerkraft eine anziehende Kraft ist, wird diese eine abstoßende sein.

Wir haben früher gesehen, daß zwei unter dem Einflusse der Schwerkraft aufeinander wirkende Massen bestrebt sind, sich einander zu nähern. Hiebei wird die Distanzenergie kleiner, indem sich ein Teil derselben in kinetische Energie umwandelt.

Die Abnahme der Distanzenergie, welche einer Näherung der beiden Massen um die Entfernung d r entspricht, ist daher offenbar:

$$d E_d = j \cdot \frac{m_1 . m_2}{r^2} d r.$$

Setzen wir hierin $m_1 = M$ die Masse der Erde und $m_2 = m$ die Masse eines fallenden Körpers, $r = R$ den Erdradius und $d r = d h$, die einer unendlich kleinen Änderung der Distanzenergie entsprechende unendlich kleine Fallhöhe, so haben wir

$$d E_d = j \cdot \frac{M}{R^2} \cdot m \, d h$$

einen Ausdruck, in welchem $j \cdot \frac{M m}{R^2} = f$ die Schwerkraft darstellt.

Wir können also auch schreiben

$$d E_d = f . d h.$$

Da sich die so verschwundene Distanzenergie vollständig in Bewegungsenergie umgewandelt hat und diese offenbar durch die Gleichung

$$d E_k = m v . d v$$

gegeben ist, können wir beide Ausdrücke einander gleichsetzen, wodurch wir erhalten:

$$f . d h = m v . d v.$$

Durch Integration zwischen o und k beziehungsweise zwischen o und v erhalten wir dann:

Digitized by Google

$$f \int_0^h d\,h = m \int_0^v v \,.\, d\,v$$

oder

$$f\,h = \frac{m\,v^2}{2}$$

als Grundgesetz für die gegenseitige Umwandlung von kinetischer und Distanzenergie.

Setzen wir endlich in der drittletzten Gleichung für die Geschwindigkeit ihren Wert $v = \frac{d\,h}{d\,t}$, so erhalten wir das bekannte Fallgesetz von Galilei:

$$f\,d\,t = m\,d\,v$$

oder

$$\frac{d\,v}{d\,t} = \frac{f}{m}$$

Gleichgewicht zwischen kinetischer Energie und Distanzenergie kann nur dann eintreten, wenn sich die beiden aufeinander wirkenden Massen um ihren gemeinsamen Schwerpunkt bewegen. Welcher Art diese Bewegung je nach Umständen sein wird, kann hier unerörtert bleiben.

Ebenso, wie es zwei Arten der Distanzenergie gibt, wären auch zwei Arten von Oberflächenenergie denkbar, doch ist nur jene Art derselben bekannt, welche bestrebt ist, die Oberfläche zu verkleinern. Die Ursache dieses Strebens bezeichnen wir als Spannung (γ). Ist o die Oberfläche, so ist

$$\frac{d\,E}{d\,o} = \gamma,$$

eine Größe, die wie schon erwähnt, mit der Kapillaritätskonstante identisch ist. Die Oberflächenspannung ist bis zu sehr dünnen Schichten herab von der Dicke derselben unabhängig, also der Oberfläche proportional, hängt aber von der Natur der durch die Oberfläche getrennten Körper und von der Temperatur ab.

Eine besondere Eigentümlichkeit der Oberflächenenergie ist es, daß ihre Änderungen stets mit Veränderungen der Wärmeenergie Hand in Hand gehen. Vergrößert man z. B. eine Seifenblase durch Aufblasen, so vergrößert sich die Oberflächenenergie derselben nicht allein um die zum Aufblasen aufgewendete mechanische Energiegröße, sondern um mehr, indem der Wärmeinhalt derselben um ein Entsprechendes abnimmt oder — wenn die Temperatur konstant erhalten werden soll — von außen Wärme zugeführt werden muß. Zieht sich nun die Blase wieder zusammen, so kann nicht die ganze hiebei verschwindende Oberflächenenergie in mechanische umgewandelt

Digitized by Google

werden, indem hiebei wieder so viel Wärmeenergie gebildet wird als beim ersten Vorgange in Oberflächenenergie umgewandelt worden war.

Gleichgewichtserscheinungen zwischen Oberflächen- und Gravitationsenergie treten beim Aufsteigen von Flüssigkeiten in engen Röhren auf. Ist g das Gewicht der aufgestiegenen Flüssigkeit und d h die Erhebung, welcher die unendlich kleine Verringerung der Oberfläche entspricht, so ist für das Gleichgewicht

$$\gamma . d o = g . d h.$$

Da nun die Verringerung der Oberfläche (d o) gleich dem Produkt aus der Berührungslinie (u) und der Änderung der Höhe (d h), also

$$d o = u . d h$$

sein muß, folgt hieraus:

$$\gamma u = g,$$

d. h. das gehobene Gewicht ist gleich dem Produkte aus Oberflächenspannung und Berührungslinie.

Für den Intensitätsfaktor der Volumsenergie gilt der Ausdruck

$$\frac{d E}{d v} = p.$$

Von den beiden möglichen Arten der Volumsenergie hat nur jene praktische Bedeutung, welche mit wachsendem Volum abnimmt. Entwickelt sich aus einem festen oder flüssigen Körper ein Gas oder Dampf bei konstanter Temperatur unter konstantem Drucke, so ist

$$E_v = C - p (v - v_o)$$

oder, wenn man das Volumen des gebildeten Gases allein berücksichtigt,

$$E_v = C - p v.$$

In dieser Gleichung ist für ein Mol aller Gase $C = R T$, der aus der Gasgleichung bekannten Größe.

Für eine unendlich kleine Volumsänderung von Gasen bei konstantem Drucke haben wir

$$d E_v = - p d v.$$

Nun folgt aber aus der Gleichung

$$p v = R T,$$

also

$$p = \frac{R T}{v}$$

und daher

$$- d E_v = R T \frac{d v}{v}$$

Digitized by Google

und somit

$$-E_v = R\int T\frac{dv}{v}$$

oder für konstante Temperatur

$$-E_v = RT\int\frac{dv}{v}$$

und das gibt zwischen den Grenzen v_1 und v_2 integriert

$$RTl.n\frac{v_2}{v_1} = E_v' - E_v''.$$

Über den Zusammenhang zwischen Volumsenergie, Volum und Druck ist — von den Gasen abgesehen — wenig bekannt.

Für das Gleichgewicht zwischen Volums- und Distanzenergie, wie es sich beispielsweise in einem mit Gas gefüllten Zylinder einstellt, in welchem auf das Gas mittels eines reibungslos gehenden Kolbens ein Druck ausgeübt wird, gilt

$$f.dh = p.dv.$$

Ist der Querschnitt des Zylinders q, so ist

$$dv = q.dh$$

und daher

$$pq = f,$$

d. h. die Kraft gleich dem Produkte aus Gasdruck und Querschnitt wie allbekannt.

Bevor wir die noch übrigen Energieformen besprechen, wollen wir noch einige wichtige allgemeine Betrachtungen anstellen.

Besteht in einem Systeme zwischen den vorhandenen Energien kein Gleichgewicht, so wird das System eine Veränderung in dem Sinne erleiden, daß die Abnahme der einen Energie größer ist als die Zunahme der anderen. Aus diesem Grunde gehen Energien von Orten höherer Intensität zu solchen kleinerer Intensität über (wobei sie unter Umständen in andere Energieformen umgewandelt werden können; in welchem Maße eine solche Umwandlung stattfindet, hängt von der Natur des Systemes ab, das man — insofern es eine Umwandlung von Energien bewirkt — als Maschine bezeichnet hat).

In dem eben angenommenen Falle des mangelnden Gleichgewichtes kann nun die notwendige Zustandsänderung des Systemes möglicherweise auf verschiedene Art erfolgen. Ein erhobener Stein kann z. B. vertikal zur Erde fallen oder er kann längs einer beliebigen schiefen Ebene herabgleiten. Tatsächlich wird er jenen Weg wählen, längs welchem er in der gleichen Zeit eine möglichst große kinetische Energie erlangt. Die Verallgemeinerung dieses Satzes lautet: Unter allen möglichen Energieum-

Digitized by Google

wandlungen wird diejenige eintreten, welche in gegebener Zeit den größtmöglichen Umsatz ergibt.

B. Die Wärme ist von allen Energieformen zuerst als selbständige Größe erkannt worden. An derselben wurden auch zuerst zwei wichtige Sätze ermittelt, die für alle Energien Geltung haben. Es sind folgende:

I. thermodynamischer Hauptsatz: Wärme läßt sich in Arbeit und in andere Energieformen umwandeln und umgekehrt. Diese Umwandlung erfolgt nach bestimmten Äquivalenzverhältnissen.

Allgemein formuliert sagt derselbe aus, daß Energie weder geschaffen noch vernichtet, sondern nur aus einer in andere Formen umgewandelt werden kann. Clausius hat demselben daher folgende Gestalt gegeben: die Energie der Welt ist konstant.

II. thermodynamischer Hauptsatz. Seinem wesentlichen Inhalte nach sagt derselbe aus, daß Wärme nicht von einem kälteren auf einen wärmeren Körper von selbst übergehen kann.

Allgemein gefaßt, so daß er für alle Energieformen gültig ist, lautet derselbe: Sind zwei Körper oder Gebilde in Bezug auf eine oder mehrere Arten der Energie mit einem dritten im Gleichgewichte, so sind sie in Bezug auf dieselben Energiearten auch untereinander im Gleichgewichte.

Bezeichnet man mit dQ die dem Gebilde zugeführte Wärme und mit T die absolute Temperatur, bei welcher diese Zufuhr erfolgt, so läßt sich diese Bedingung mathematisch wie folgt formulieren

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0 \text{ *)}$$

Der 2. Hauptsatz hat übrigens auch noch eine andere wichtige Bedeutung. Bei einem reversibel durchgeführten Kreisprozesse, der sich zwischen sehr nahe liegenden Temperaturgrenzen vollzieht (zwischen T und $T+dT$) und bei welchem dem Systeme die Wärmemenge Q zugeführt werden möge, kann der unendlich kleine Teil

$$dQ = Q\frac{dT}{T}$$

dieser Wärmezufuhr in Arbeit oder andere Energieformen umgewandelt werden. Es ist dies ein Satz, der für die Energetik von besonderer Wichtigkeit ist.

Da, wie wir gesehen haben, für umkehrbare Kreisprozesse $\int \frac{dQ}{T} = 0$ ist, so muß $\frac{dQ}{T}$ das vollständige Differentiale einer Größe

*) Das Gleichheitszeichen gilt für reversible, das $<$-Zeichen für nicht umkehrbare Kreisprozesse.

Digitized by Google

sein, die — ebenso wie die Energie — nur vom Zustande des Körpers, nicht aber von dem Wege abhängig ist, auf welchem er in diesen Zustand gelangte. Diese Größe, die man gewöhnlich mit s bezeichnet, nennt Clausius „Entropie" und durch ihre Einführung erhält der zweite Hauptsatz die Form

$$dQ = T.ds.$$

Die Wärme läßt sich ebenso, wie alle anderen Energien, in einen Intensitäts- und in einen Kapazitätsfaktor zerlegen. Als ersterer wurde schon lange die Temperatur erkannt, während letzterer, je nach Umständen, durch die Entropie oder durch die Wärmekapazität dargestellt wird.

Ist nämlich

$$E = c.i$$

die allgemeine Gleichung der Energien, so ist das vollständige Differential

$$dE = c.di + i.dc$$

und wir haben somit für konstantes $c\,(dc = 0)$:

$$\frac{dE}{di} = c$$

während wir für konstantes i $(di = 0)$ erhalten

$$\frac{dE}{dc} = i.$$

Für die Wärme ist $i = T$ zu setzen. Führen wir also einem Körper die Wärmemenge dQ in der Weise zu, daß hiebei keine anderen Energieformen auftreten oder daß wir dieselben entsprechend berücksichtigen, und bestimmen wir den Zusammenhang zwischen zugeführter Wärme und erzielter Temperaturerhöhung, so haben wir

$$dE = c\,dT,$$

worin c die Wärmekapazität des Körpers bedeutet.*)

Bei der Schmelzung und Verdampfung beziehungsweise der Erstarrung und Kondensation sowie bei vielen chemischen Prozessen hingegen, welche sich bei konstanter Temperatur vollziehen, wird

$$dE = dc.T$$

oder, analog der früheren Gleichung,

$$dE = ds.T.$$

Da uns die Gesamtwerte der Entropie unbekannt sind, müssen wir diese Gleichung in der Art transformieren, daß wir sie auf zwei mit den Indizes 1 und 2 bezeichnete Zustände beziehen, wodurch wir erhalten:

*) Hieraus folgt in analoger Weise, wie beim nächst zu besprechenden Falle $dE = s.dT$.

Digitized by Google

$$(s_1 - s_2)\,dT = (c_1 - c_2)\,di.$$

So haben wir beispielsweise für das Gleichgewicht zwischen Wärme- und Volumsenergie

$$(s_1 - s_2)\,dT = (v_1 - v_2)\,dp$$

oder

$$\frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{dp}{dT}$$

Bezeichnen wir mit l die latente Wärme des betreffenden Vorganges (chemische Reaktion, Aggregatzustandsänderung, etc.), so ist

$$s_1 - s_2 = \frac{l}{T}$$

und daher

$$\frac{l}{T(v_1 - v_2)} = \frac{dp}{dT}.$$

ein Ausdruck, der für alle Änderungen des Aggregatzustandes und alle chemischen Zustandsänderungen gilt, die mit einer Volumsänderung verbunden sind und der sich in die Form

$$\frac{l\,dT}{T} = (v_1 - v_2)\,dp$$

bringen läßt, in welcher er mit der Clapeyron'schen Gleichung*) identisch ist.

C. Als Kapazitätskoeffizienten der chemischen Energie nimmt man gewöhnlich das Grammatom der Elemente oder das Grammmolekül an, während der Intensitätskoeffizient derselben von J. Willard Gibbs**) „chemisches Potential" oder kurz „Potential" genannt wurde.***) Nach der allgemeinen Energiegleichung hätten wir für letztere Größe den Ausdruck:

$$i = \frac{dE}{dc}.\dagger)$$

Da uns die Einzelwerte der chemischen Intensitätsgrößen unbekannt sind, können wir nur die in den chemischen Reaktionsgleichungen auftretende Summe in Betracht ziehen. Stellen beispielsweise E_1 und E_2 den gesammten chemischen Energieinhalt eines Systemes im Anfangs- beziehungsweise im Endzustande dar, und ist q die beim

*) Jüptner, Lehrb. der phys. Chemie. I, p. 93.

**) On the equilibrium of heterogenious substances. Trans. Connectit Acad. Vol. III; Thermodynamische Studien von J. W. Gibbs, deutsch von Ostwald, Leipzig 1892.

***) Siehe Jüptner, Lehrb. der phys. Chemie, II, 2, p. 242.

†) l. c. haben wir $i = \frac{d\Phi}{dm}$ gefunden; hierin ist $d\Phi$ die Änderung der gebundenen Energie, dm die entsprechende Konzentrationsänderung.

Digitized by Google

Übergange von 1 in 2 entwickelte (frei werdende) Energie, so haben wir:

$$E_1 = E_2 + q.$$

Dividieren wir beide Seiten der Gleichung durch die (bei den betrachteten Vorgängen konstant bleibende) Kapazität c des Systemes, so erhalten wir

$$\frac{E_1}{c} = \frac{E_2}{c} + \frac{q}{c}$$

oder

$$i_1 = i_2 + \frac{q}{c}.$$

Da die Kapazität c unter allen Umständen eine positive Größe sein muß, wird $i_1 = i_2$, wenn $q = o$; $i_1 > i_2$, wenn $q > o$ und $i_1 < i_2$, wenn $q < o$ ist. Chemisches Gleichgewicht kann also nur dann eintreten, wenn die Intensität der chemischen Energie vor der Umwandlung gleich jener nach der Umwandlung ist; andernfalles wird — wenn es überhaupt möglich ist — eine Umwandlung in dem Sinne eintreten, daß die Intensität (und wegen der Gleichheit der Kapazitäten auch die gesamte chemische Energie des Systemes) abnimmt.

Haben wir es nicht mit einem einzigen chemischen Stoffe zu tun, wie im vorstehenden Falle, sondern mit mehreren, so ist zu bedenken, daß jedem derselben eine bestimmte Menge chemische Energie und auch eine bestimmte Intensität derselben zukommen wird, daß wir also für jeden einzelnen Stoff eine eigene Energiegleichung aufstellen können. Gehen wir hiebei auf die Elemente, d. i. auf die einzelnen vorhandenen Atomarten zurück und bezeichnen wir ihre Zahl vor und nach der Umwandlung mit n_1', n_2', $n_3'\ldots$, beziehungsweise mit n_1'', n_2'', $n_3''\ldots$, ihren Energieinhalt mit E_1', E_2', $E_3'\ldots$, E_1'', E_2'', $E_3''\ldots$ und die mit der Umwandlung verbundenen Wärmetönungen mit q', q'', $q'''\ldots$, so gilt für jede einzelne Atomart

$$\left.\begin{array}{l} n_1' E_1' = n_2' (E_2' + q') \ldots \\ n_1'' E_1'' = n_2'' (E_2'' + q'') \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \quad (1)$$

oder für jedes einzelne Atom

$$\left.\begin{array}{l} E_1' = E_2' + q' \ldots \\ E_1'' = E_2'' + q'' \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \quad (2)$$

Digitized by Google

Wir kommen somit für die Gesamtreaktion zu dem Ausdrucke:

$$n_1' E_1' + n_1'' E_1'' + \ldots = n_2' E_2' + n_2'' E_2'' \ldots + q' + q'' + \ldots \quad (3)$$

Ebenso erhält man für die Kapazitäten die Gleichung:

$$n_1' c_1' + n_1'' c_1'' + \ldots = n_2' c_2' + n_2'' c_2'' + \ldots \quad (4)$$

oder, weil nach dem früheren $n_1' = n_2'$; $n_1'' = n_2''$ u. s. w. sein muß:

$$n_1' c_1' + n_1'' c_1'' + \ldots = n_1' c_2' + n_1'' c_1'' + \ldots \quad (4a)$$

Dividiert man jede der Gleichungen (2) durch den entsprechenden Kapazitätswert, so erhält man die einzelnen Intensitätsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} i_1' &= i_2' + \frac{q'}{c'} \ldots\ldots\ldots \\ i_1'' &= i_2'' + \frac{q''}{c''} \ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

und somit für die ganze Reaktion:

$$i_1' + i_1'' + \ldots = i_2' + i_2'' + \ldots \Sigma \frac{q}{c} \quad (6)$$

Im Falle des Gleichgewichtes muß $i_1' + i_1'' + \ldots = i_2' + i_2'' + \ldots$ sein und dies ist nur dann möglich, wenn $\Sigma \frac{q}{c} = 0$, also wenn auch $\Sigma q = 0$ wird.

Wir können nun die auf das Anfangs- und Endsystem bezüglichen Intensitäten so zusammenfassen, daß sie den einzelnen in der Reaktionsgleichung auftretenden Verbindungen entsprechen, wodurch wir, wenn wir auch die Quotienten $\frac{q}{c}$ summieren und die den einzelnen Körpern entsprechenden Intensitätssummen durch Indizes unterscheiden, zu einem Ausdrucke von der Form

$$\Sigma_1' i + \Sigma_1'' i + \ldots = \Sigma_2' i + \Sigma_2'' i + \ldots + \Sigma \frac{q}{c}.$$

gelangen.

Im Falle des Gleichgewichtes muß dann $\Sigma \frac{q}{c} = 0$ werden.*)

Nach dem Vorerwähnten könnte man zu dem Glauben verleitet werden, daß die Wärmetönung einer Reaktion unmittelbar die Änderung darstelle, welche die chemische Energie des Systemes bei seinem Übergange aus dem Anfangs- in den Endzustand erleide. Dieser Schluß wäre jedoch unrichtig, da ja nicht nur die chemische,

*) Aber nicht allein diese Summe, sondern jeder einzelne Quotient $\frac{q}{c}$ muß Null sein, wie aus den Gleichungen (5) hervorgeht.

Digitized by Google

sondern auch alle anderen Energien, welche im Systeme enthalten sind, bei der fraglichen Umwandlung eine Veränderung erleiden werden. Für den Fall des chemischen Gleichgewichtes können wir übrigens noch einen Schritt weiter gehen. Da in diesem Falle die Intensitäten des Anfangs- und Endsystemes einander gleich geworden sein müssen und da die Kapazität des Systemes bei der fraglichen Änderung konstant bleiben muß, müssen auch die Energien einander gleich sein. Im Falle des Gleichgewichtes mißt somit die Wärmetönung einer Reaktion den Unterschied der nicht chemischen Energiewerte vor und nach der Reaktion.

Um nun die Änderungen der chemischen Energie zu erfahren, welche ein System bei seinem Übergange aus einem Zustande in einen zweiten erleidet, können wir von der Wärmetönung, welche diese Zustandsänderung begleitet, ausgehen und die Änderungen berücksichtigen, welche die übrigen Energieformen erleiden. Als solche treten hauptsächlich die Wärme und die Volumsenergie auf. Ein Beispiel wird dies klarer machen.

Die Reaktion

$$H_2 + \tfrac{1}{2}(O_2) = H_2O$$

ist von Wärmeentwicklung begleitet. Die Größe dieser Wärmetönung berechnet sich nach dem Kirchhoffschen Satze zu

$$Q_T = 58294{\cdot}6 + 3{\cdot}25\,T - 0{\cdot}002\,T^2.$$

Erfolgt die Verbrennung bei konstantem Drucke und bei konstanter Temperatur, so berechnet sich der Unterschied des Wärmeinhaltes im Anfangs- und Endzustande in folgender Weise:

Wärmeinhalt	=	spez. Wärme × absolute Temperatur
Anfangssystem	=	$1{\cdot}5\,(6{\cdot}5 + 0{\cdot}0006\,T)\,T$
Endsystem	=	$(6{\cdot}5 + 0{\cdot}0029\,T)\,T$
Abnahme d. Wärmeinhaltes*)	=	$3{\cdot}25\,T - 0{\cdot}002\,T^2$.

Ziehen wir diese Abnahme des Wärmeinhalts ($\triangle W$) von der Wärmetönung ab, so erhalten wir:

$$Q_T - \triangle W = 58294{\cdot}6 \text{ cal.}$$

Es bleibt nun noch die Änderung der Volumsenergie zu berücksichtigen. Erfolgt die Verbrennung unter konstantem Drucke, so verringert sich das Volum im Verhältnisse von 1·5 : 1, d. h. aus 1·5 Molen Wasserstoff und Sauerstoff wird 1 Mol Wasserdampf. Hiebei erhöht sich die Volumsenergie des Systemes um $0{\cdot}5\,RT$.

*) Aus dieser Gleichung folgt, daß der Wärmeinhalt des Wasserdampfes bei niederen Temperaturen kleiner ist als der seiner Bestandteile, daß für $T = 1125°$ (852° C) beide Werte gleich sind, über dieser Temperatur aber der Wärmeinhalt des Wasserdampfes kleiner wird als jener seiner Bestandteile.

Digitized by Google

Diese Vergrößerung der Volumsenergie erfolgt aber unter dem Einfluße des Außendruckes, repräsentiert somit eine Zufuhr fremder Energie und kommt daher hier nicht weiter in Betracht.

Wir erhalten somit für die Abnahme der chemischen Energie des Systemes bei seiner vollständigen Umwandlung aus dem Anfangs- in den Endzustand

$$\begin{aligned} \triangle E &= E_I - E_{II} \\ &= q_T - (c_I - c_{II})\,T \\ &= q_o \end{aligned}$$

Zu demselben Ergebnisse gelangen wir auch, wenn sich die Reaktion bei konstantem Volum vollzieht. Hier wird sowohl die Wärmetönung als auch die Abnahme des Wärmeinhaltes um $\frac{1}{2}RT$ kleiner, weil wir ja hier c_v statt c_p in Rechnung setzen müssen.

Somit ist die Änderung der chemischen Energie von der Temperatur unabhängig und der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte gleich.

Sie beträgt für:

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	58294·6	cal.
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	68182·4	„
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$.	28674·5	„
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	96856·9	„
$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	43000·0	„
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	39507·9	„
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	— 9887·8	„
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	— 29620·1	„
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ . . .	— 19732·3	„ u. s. w.

Da nun der Verlauf chemischer Reaktionen von der Temperatur nicht unabhängig ist, muß das Zustandekommen chemischer Zustandsänderungen nicht allein von der chemischen Energie, sondern auch von anderen vorhandenen Energieformen abhängen. Wenn es uns also um ein Maß der chemischen Affinität zu tun ist, so reicht hier die chemische Energie allein nicht aus, sondern man muß als solches die Änderung der freien Energie des Systemes wählen,*) in welcher ja als von der Temperatur unabhängiges Glied q_o, also die chemische Energie auftritt.

Wie wir eben gesehen haben, kann chemisches Gleichgewicht nur dann eintreten, wenn die Intensität der chemischen Energie vor der Umwandlung gleich jener nach der Umwandlung ist. Andernfalls sollte eine Zustandsänderung in dem Sinne stattfinden, daß die Intensität dieser Energie im Systeme abnimmt. Wenn trotzdem

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie II, 2, 14. Kapitel.

Digitized by Google

diese Umwandlung nicht erfolgt, so kann die Ursache nur in der kompensierenden Wirkung anderer Energiearten gesucht werden. Gerade dies ist für uns von besonderer Wichtigkeit, wie Ostwald*) mit folgenden Worten hervorhebt:

„Bei der chemischen Energie ist nun offenbar die Möglichkeit der Kompensation vorhandener Intensitätsunterschiede eine sehr allgemeine, wie unmittelbar aus der . . . . . Tatsache hervorgeht, daß sie sich in vielen Fällen ohne Verminderung, praktisch gesprochen, unbegrenzt lange aufbewahren läßt. Da die Möglichkeit, chemische Energie zu benützen, d. h. in andere Formen umzuwandeln, notwendig an die Anwesenheit chemischer Intensitätsunterschiede gebunden ist, so lassen sich also solche beliebig lange aufrecht erhalten, d. h. kompensieren."

„Die kompensierenden Energien sind hier nur in seltenen Fällen der Beobachtung zugänglich. Daher rührt denn auch, daß wir mit dem Vorhandensein einer chemischen Intensitätsfunktion nur wenig vertraut sind. Wir sehen, daß trotz der Möglichkeit eines Umsatzes der chemischen Energie in andere Formen, z. B. in einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff kein solcher Umsatz erfolgt, solange die Temperatur unter einem bestimmten Werte bleibt. Man spricht in solchen Fällen von „passiven Widerständen". Im Zusammenhange unserer Betrachtungen können wir solche Erscheinungen nur dahin deuten, daß tatsächlich eine Kompensation der chemischen Intensitätsverschiedenheiten durch andere Energieformen stattfindet und daß zwischen dem Stadium des Knallgases und dem des Wassers bei niederer Temperatur Zwischenzustände enthalten sind, welche für den Übergang (bei unveränderten Werten der anderen Energiegrößen) zunächst eine Erhöhung eines Intensitätsfaktors bedingen würden, bevor die sehr bedeutende Verminderung derselben, die dem Zustande des Wassers entspricht, sich einstellt. Solche Zustände bezeichnet man als metastabile."

D. Elektrische Energie. Die Intensitätsgröße der elektrischen Energie nennt man elektromotorische Kraft, Spannung oder Potential. Während aber die Intensität der Wärme, die Temperatur, von einem absoluten Nullpunkte aus gezählt werden kann und dann natürlich nur positive Werte erhält, hat sich ein solcher für die elektromotorische Kraft nicht finden lassen. Man ist daher genötigt, einen willkürlichen Nullpunkt anzunehmen und gelangt so zu positiven und negativen Potentialwerten.

*) Lehrb. d. allg. Chemie, II, p. 513.

Digitized by Google

Als Kapazitätsfaktor dient die Elektrizitätsmenge. Bezeichnen wir dieselbe mit E, das Potential mit π und die elektrische Energie mit E_e, so ist

$$E = \frac{E_e}{\pi}$$

oder

$$E_e = E\pi.$$

Auch für die Elektrizitätsmengen gilt der Erhaltungssatz, nimmt aber hier die Form an: Die Gesamtmenge der Elektrizität ist konstant gleich Null.*)

Wirken zwei in mathematischen Punkten, die um r voneinander entfernt sind, befindliche Elektrizitätsmengen $+E$ und $-E$, zwischen denen der Potentialunterschied π existiert, aufeinander ein, so üben sie aufeinander eine Kraft f aus, deren Größe durch die Gleichung:

$$f = -k\frac{E_1 E_2}{r^2}$$

gegeben ist. k ist von der Natur des zwischen den beiden Elektrizitätsmengen liegenden Nichtleiters abhängig und wird seine Dielektrizitätskonstante genannt. Bezeichnen wir den Weg, den diese beiden elektrischen Punkte unter dem Einflusse dieser Kraft zurücklegen, mit dr, so finden wir für die elektrische Energie

$$dE = -k\frac{E_1 . E_2}{r^2} dr$$

$$= k . E_1 . E_2 . d\left(\frac{1}{r}\right)$$

und daher für eine Änderung der Entfernung von r' auf r:

$$E_r - E_{r_1} = k E_1 . E_2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right).$$

Setzen wir hierin $r' = \infty$, so kommen wir zu dem Ausdrucke:

$$E_r - E_\infty = \frac{k E_1 E_2}{r}$$

oder

$$E = E_\infty + \frac{k E_1 E_2}{r}.$$

Haben E_1 und E_2 gleiche Vorzeichen, so wird das zweite Glied positiv, d. h. die elektrische Energie wächst mit abnehmender Entfernung oder mit anderen Worten: die beiden gleichnamigen

*) D. h. es müssen stets gleiche Mengen + und − Elektrizitätsenergie vorhanden sein.

Digitized by Google

Elektrizitätsmengen wirken aufeinander abstoßend. Haben hingegen E_1 und E_2 verschiedene Vorzeichen, so wird das zweite Glied negativ, ungleichnamige Elektrizitätsmengen ziehen also einander an.

Haben wir zwei entgegengesetzte aber unbegrenzt große Elektrizitätsmengen quasi in Reservoiren aufgespeichert, deren Potentialunterschied π betrage und verbinden wir diese beiden Elektrizitätsbehälter mittels eines guten Leiters miteinander, so wird von beiden elektrische Energie, und zwar in ähnlicher Weise in den Leiter strömen, wie Wärmeenergie in einen kalten Körper übertritt. Hiebei verschwinden im Leiter diese beiden Elektrizitätsmengen, indem sie sich in Wärme umwandeln. So entsteht der elektrische Strom.

Sind die beiden vorhandenen Elektrizitätsmengen nicht unendlich groß, so wird es nur dann möglich sein, in dem Leiter einen gleichmäßig andauernden elektrischen Strom hervorzurufen oder mit anderen Worten zwischen zwei Querschnitten des Leiters die gleiche Potentialdifferenz aufrecht zu erhalten, wenn wir die im Leiter in der Zeiteinheit verbrauchte elektrische Energie an den Ausgangspunkten des elektrischen Stromes immer wieder ersetzen. Beziehen wir den Vorgang auf die Zeiteinheit und nennen wir das Verhältnis der Elektrizitätsmenge zur Zeit, $\frac{e}{t} = i$, die Stromstärke, so wird diese Stromstärke dem Potentialunterschiede π proportional sein und überdies noch von einem Koeffizienten abhängen müssen, dessen Größe die Beschaffenheit der Leiter bestimmt. Dieser Koeffizient ist die Leitfähigkeit l, sein reziproker Wert, $r = \frac{1}{l}$ wird Widerstand des Leiters genannt.

Wir gelangen auf diese Weise zum Ohm'schen Gesetze:

$$i = l\pi$$
$$= \frac{\pi}{r}.$$

Wir haben früher gesehen, daß im Leiter Elektrizität verschwindet oder richtiger sich in Wärme umwandelt. Beträgt die Potentialdifferenz an beiden Enden des Leiters π und tritt neben Wärme keine andere Energiemenge auf, so wird, wenn wir die aus elektrischer Energie entstandene Wärmemenge mit W bezeichnen,

$$W = E\pi$$

sein müssen. Ziehen wir auch noch die Zeit in Betracht und setzen $\frac{W}{t} = q$, so ist

$$q = \frac{E\pi}{t}.$$

Digitized by Google

Da nun $\frac{E}{t} = i$ (Stromstärke) und nach dem Ohm'schen Gesetze $\pi = ir$ ist, können wir auch schreiben:

$$q = i.r^2,$$

d. h. die Wärmeentwicklung in einem Leiter ist sowohl seinem Widerstande als dem Quadrate der Stromstärke proportional. Es ist dies das Joule'sche Gesetz.

Ein weiteres, gerade für die Elektrochemie wichtiges Gesetz ist das von Faraday; es lautet: alle Elektrizitätsbewegung erfolgt in Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, daß mit gleichen Elektrizitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen. Hiebei handelt es sich keineswegs allein um die Wirkungen der Elektrolyse, sondern das Gesetz gilt für jede Art von Elektrizitätsbewegung in Leitern zweiter Ordnung.

Von besonderem Interesse ist uns die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische, wie sie in den galvanischen Elementen stattfindet. Ursprünglich glaubte man, daß hiebei die chemische Energie vollständig in elektrische umgewandelt werde. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Allgemein lassen sich diese Verhältnisse durch die Gleichung

$$E_e = E_c + ET\frac{d\pi}{dT}$$

ausdrücken, in welcher E_e die elektrische, E_c die chemische Energie, E die im Element bewegte Elektrizitätsmenge, π das Potential des Elementes und T die absolute Temperatur ist.

Ein tieferes Eingehen auf die elektrische Energetik würde zu weit führen.

E. Die strahlende Energie ist uns am wenigsten bekannt. Ostwald sagt hierüber:*)

Das Gesetz von der Erhaltung der Energie hat eine Lücke insofern als wir Erscheinungen kennen, bei denen vorhandene Energie für unsere Sinne und Beobachtungshilfsmittel verschwindet. Sie verschwindet allerdings nicht absolut, denn man kann eine der verschwundenen gleiche Energiemenge wieder zurückerhalten. Es ist aber in jedem solchen Falle eine bestimmte, allerdings meist sehr

*) Lehrb. d. allg. Chemie II, 1, p. 1006.

Digitized by Google

kurze Zeit nachweisbar, in welcher die Energie einen Teil des betrachteten Gebildes verlassen hat und in dem anderen Teile noch nicht erschienen ist. Aus der Tatsache, daß sie nach Verlauf dieser Zeit wieder erschienen ist, schließen wir nach der Analogie, daß sie inzwischen in einer bestimmten anderen Form vorhanden gewesen ist; solange sie aber in dieser Form vorhanden war, ist sie für uns unerkennbar gewesen und tritt in unseren Gesichtskreis erst, nachdem sie sich wieder in eine der sinnfälligen Energieformen verwandelt hat.

Diese Form, in welcher sich die Energie allem Zusammenhange mit unseren Sinnen entzieht, nennt man strahlende Energie. Durch die regelmäßige Beziehung zwischen dem Verschwinden von Energie an einer Stelle und dem Auftreten derselben an einer anderen Stelle schließen wir, daß sich die Energie, wenn sie in die strahlende Form übergegangen ist, mit einer Geschwindigkeit von 3×10^{10} *cm* in der Sekunde durch den Raum fortbewegt. Man nennt diese Größe die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes. Sie gilt indessen allgemein für strahlende Energie, aus welcher Energieform diese auch entstanden sein mag. Insbesondere verwandelt sich bei elektrischen Zustandsänderungen sehr leicht elektrische Energie in strahlende, die sich mit der gleichen Geschwindigkeit durch den Raum fortpflanzt, wie die aus Wärme oder chemischer Energie entstandene, die man Licht zu nennen pflegt. Auf Grundlage der Arbeiten von W. Weber hat Maxwell aus dem Vergleich der für die elektrodynamische Fernwirkung und der für die Lichtbewegung gültigen Formeln auf die Identität der maßgebenden Konstanten geschlossen und Hertz hat in neuerer Zeit experimentell gezeigt, daß die durch schnelle elektrische Schwingungen hervorgebrachten periodischen Bewegungen strahlender Energie durch den Raum denselben Gesetzen folgen wie die optischen Bewegungen. Daraus zu schließen, wie gegenwärtig üblich ist, daß das Licht eine elektromagnetische Erscheinung sei, ist ebenso unberechtigt, wie wenn man aus der Tatsache, daß verbrennender Phosphor leuchtet, schließen wollte, daß das Licht eine chemische Erscheinung sei. Vielmehr handelt es sich in allen diesen Fällen um die Umwandlung anderer Energieformen in strahlende Energie, welche ihren eigenen Gesetzen folgt und welche durch geeignete Maßnahmen sich wieder in jede andere Energieform zurückverwandeln läßt.

Gleich den übrigen Energieformen ist die strahlende Energie fähig, aus anderen Energien zu entstehen und sich in sie zu verwandeln. Am wenigsten ist ihre Beziehung zur mechanischen

Digitized by Google

Energie bekannt. Ob eine unmittelbare Umwandlung der letzteren in strahlende Energie überhaupt in nachweisbarer Art stattfindet, kann gegenwärtig schwerlich mit Sicherheit behauptet werden; wenigstens habe ich keinen unzweifelhaft derartigen Fall ausfindig machen können. Hiedurch wird bedingt, daß die bei der Bewegung der Weltkörper tätige mechanische Energie im wesentlichen sich unverändert erhält, während die mit anderen, für die Umwandlung in strahlende Energie zugänglicheren Energiearten behafteten Gebilde eine derartige Unveränderlichkeit nicht aufweisen. Die umgekehrte Umwandlung von strahlender Energie in mechanische ist ebensowenig mit Sicherheit nachgewiesen; möglicherweise liegt im Radiometer von Crookes eine solche vor, doch sind die Meinungen darüber noch nicht geklärt.

Prinzipiell liegt die Sache so, daß bei jedem Körper, welcher einseitig strahlende Energie ausgibt, eine mechanische Gegenwirkung in Gestalt eines Druckes zu erwarten ist, welcher entgegengesetzter Richtung sich betätigt, nach welcher die Strahlung erfolgt. Umgekehrt entspricht jeder Aufnahme strahlender Energie ein Druck in der Richtung der Strahlung. Der Wert dieses Druckes ist gleich der in der Volumseinheit enthaltenen strahlenden Energie. Bei der sehr großen Geschwindigkeit, mit der diese sich durch den Raum bewegt, ist dieser Betrag im allgemeinen sehr klein.

Im Gegensatze zur mechanischen Energie bietet sich die thermische außerordentlich leicht zur Umwandlung in strahlende dar. Der Übergang erfolgt so oft und so regelmäßig, daß noch gegenwärtig die letztere häufig strahlende Wärme genannt wird. Die Bezeichnung ist eben so irreführend, wie die der Wärme als einer Art der Bewegung, denn wenn die Wärme in strahlende Energie übergegangen ist, so ist sie ebensowenig mehr Wärme wie die Bewegung oder genauer die mechanische Energie, wenn sie in Wärme übergegangen ist, noch mechanische Energie ist. Denn in dem neuen Zustande folgt die Energie neuen Gesetzen und kann daher nicht mit dem alten Namen bezeichnet werden.

Der Übergang der Wärme in strahlende Energie kann nicht in absoluter Weise verfolgt werden. Denn da wir kein Mittel besitzen, die strahlende Energie als solche nachzuweisen, sondern sie zu diesem Zwecke stets wieder in eine andere Energieart verwandeln müssen, so sind wir im vorliegenden Falle genötigt, den Nachweis durch die Rückverwandlung derselben in Wärme zu bewerkstelligen, indem wir strahlende Körper einem anderen gegenüberstellen, welcher die Strahlen aufnimmt, in Wärme verwandelt und diese auf irgend eine Weise erkennbar macht. Der Empfänger muß,

Digitized by Google

mit anderen Worten, ein (möglichst empfindliches) Thermometer sein. Nun muß aber der Empfänger auch eine bestimmte Wärme von bestimmter Temperatur besitzen, muß also auch strahlen und die Wärmemenge, die sich in ihm infolge der empfangenen Strahlung merkbar machen wird, ist der Unterschied zwischen dieser und der ausgehenden Wärme.

Digitized by Google

I. Buch.

Die chemiche Technologie der Wärme und der Brennmaterialien.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die chemische Technologie der Wärme beschäftigt sich mit den technisch angewendeten Methoden zur Umwandlung der chemischen Energie in Wärme.

Diese Umwandlung vollzieht sich im allgemeinen durch einen chemischen Vorgang, den man als Verbrennung bezeichnet und der in allen bisher zur technischen Anwendung gelangten Fällen in einer Oxydation besteht. Der hiezu erforderliche Sauerstoff ist entweder jener der atmosphärischen Luft, oder in Oxyden enthaltener Sauerstoff, die dann gleichzeitig reduziert werden. In letzterer Zeit sind übrigens viel Erfolg versprechende Versuche gemacht worden, entweder reinen Sauerstoff im großen herzustellen oder aber sauerstoffreichere Luft zu gewinnen, um hiedurch eine gesteigerte Wirkung der Verbrennung zu erzielen.

Jene Stoffe, deren Verbrennung technische Verwendung zur Wärmeerzeugung findet, heißen Brennmaterialien, Brennstoffe oder Heizstoffe. Dieselben werden hier gleichfalls im Zusammenhange besprochen werden. Sie kommen entweder so zur Anwendung wie sie die Natur darbietet (natürliche Brennstoffe) oder werden vor ihrer Anwendung gewissen vorbereitenden Arbeiten oder Umwandlungen unterzogen (künstliche Brennstoffe).

Wie schon erwähnt, ist der Zweck der Verbrennung die Umwandlung der chemischen Energie in Wärme. Es wird daher nötig sein, einerseits die Methoden kennen zu lernen, mittels welcher wir die entwickelte Wärme messen können; anderseits müssen wir aber auch jene Methoden besprechen, welche den Energievorrat des Brennmateriales zu ermitteln gestatten.

In ersterer Beziehung handelt es sich uns ausschließlich um den Energiefaktor der Wärme, also um die Messung hoher Temperaturen, da die Kapazitätsfaktoren — die spezifischen Wärmen — in den meisten Fällen bereits bekannt sind und daher nicht erst von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

In letzterer Beziehung haben wir es mit den sogenannten Heizwertbestimmungen zu tun. Dieselben sind jedoch zwei-

Digitized by Google

erlei Art, je nachdem es sich um die Wärmemenge handelt, welche eine bestimmte Menge des Brennstoffes bei ihrer Verbrennung liefert, oder ob es sich darum handelt, die höchste Temperatur zu ermitteln, welche bei seiner Verbrennung theoretisch erreicht werden kann.

Endlich wird es auch notwendig sein, den Verbrennungsvorgang selbst näher zu studieren.

Alles dieses bildet den ersten Teil dieses Buches.

Hieran schließt sich dann als zweiter Teil die Feuerungslehre, d. i. einerseits die Kenntnis aller jener Vorgänge, welche die Ausnützung der Verbrennungswärme begünstigen, beziehungsweise die unvermeidlichen Wärmeverluste reduzieren, sowie die Besprechung der einzelnen Teile, und der verschiedenen Arten der technischen Feuerungen.

Ein dritter Teil endlich wird anhangsweise die verschiedenen chemischen Mittel der Wärmeentziehung, also die Kälteerzeugung, behandeln.

Digitized by Google

I. Teil.

Wärmemessung, Verbrennung und Brennmaterialien.

I. Kapitel.

Die Messung hoher Temperaturen (Pyrometrie).

Temperaturmessungen sind für die Industrie von größter Bedeutung, weil einerseits zur Durchführung mancher Prozesse die Einhaltung bestimmter Temperaturgrenzen erforderlich ist, während anderseits eine erhebliche Überschreitung dieser Temperaturgrenzen eine beträchtliche Steigerung der Wärmeverluste, also einen unnötig großen Brennstoffverbrauch bedingt.

Die zur Temperaturmessung dienenden Apparate heißen im allgemeinen Thermometer, doch werden jene derselben, welche zur Messung hoher Temperaturen benützt werden, gewöhnlich unter dem Namen Pyrometer zusammengefaßt.

Zur Temperaturmessung sind die verschiedensten mit der Temperatur veränderlichen Eigenschaften gewisser Körper benützt oder doch in Vorschlag gebracht worden, wie Änderungen der Länge oder des Volums verschiedener Körper, Druckänderungen von Gasen und Dämpfen, die Schmelztemperaturen verschiedener Körper, die Wärmeabgabe heißer Körper bei ihrer Abkühlung, das Lichtemmissionsvermögen, die Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes und des thermoelektrischen Verhaltens, die Wärmeleitung, etc.

Wir wollen im folgenden nur die wichtigsten der nötigen Instrumente in Kürze besprechen.

1. Gewöhnliche Thermometer, bei welchen die scheinbare Ausdehnung einer Flüssigkeit (gewöhnlich Quecksilber, für niedere Temperaturen auch Alkohol) in Glas gemessen wird. Da die gewöhnlichen Thermometer nur bis in die Nähe des Siedepunktes

Digitized by Google

des Quecksilbers (358° C bei Atmosphärendruck) gebraucht werden können, bedient man sich zur Messung von Temperaturen bis etwa 500° C solcher Instrumente, welche über dem Quecksilber statt des Vakuums eine Füllung mit Wasserstoff oder Stickstoff enthalten. Bei ihrem Gebrauche muß man sie, um ein Zertrümmern zu vermeiden, sehr langsam anwärmen, d. h. nur allmählich in den Raum einsenken, dessen Temperatur gemessen werden soll.

Für genaue Temperaturmessungen sind folgende Fehler zu berücksichtigen:

1. Ablesefehler;
2. fehlerhafte Einteilung;
3. Einfluß äußeren oder inneren Druckes;
4. Fehler wegen des vorstehenden Fadens;
5. fehlerhafte Bestimmung der Fundamentalpunkte oder Verschiebung derselben;
6. Zurückbleiben oder toter Gang des Thermometers;
7. Einfluß der Glasausdehnung.

Von allen diesen Fehlerquellen wollen wir nur die wichtigsten kurz besprechen. Um Ablesefehler zu vermeiden, muß der vom Auge gegen die Quecksilberkuppe gerichtete Sehstrahl senkrecht zur Teilung stehen.

Recht unangenehm für genaue Temperaturmessungen ist der Umstand, daß die Thermometer längere Zeit nach ihrer Anfertigung unrichtige Ablesungen geben, indem der Nullpunkt der Skala (der Eispunkt) eine scheinbare Verschiebung nach oben erleidet, während sie nach einer Ewärmung auf hohe Temperaturen nur sehr langsam — oft erst nach Monaten — in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren, eine Erscheinung, die man als Depression oder thermische Nachwirkung bezeichnet. Man hat erkannt, daß diese Erscheinung mit der Zusammensetzung des Glases in innigem Zusammenhange steht,*) wie folgende Zahlen zeigen:

Depression	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O
0°	50·83	1·04	0·52	—	27·98	11·08	—
0·08	72·04	2·42	8·20	—	—	1·63	15·32
0·09	65·42	0·93	13·67	—	—	19·46	—
0·09	69·04	0·89	12·21	—	—	18·52	—
0·10	56·74	0·66	0·18	—	29·86	12·48	—
0·11	65·00	2.04	13·58	—	—	19·51	0·07
0·12	72·09	1.45	11·20	0·12	—	1·88	13·41

*) R. Weber, Sitzber. d. Berl. Akad. d. W. 1883, II, p. 1233.

Digitized by Google

Depression	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O
0·15	69·52	3·86	9·13	0·71	—	3·07	13·77
0·20	64·48	1·48	5·68	—	12·71	3·55	12·81
0·24	70·29	2·29	9·55	—	—	14·51	2·48
0·31	75·65	1·34	6·11	—	—	5·68	11·50
0·35	74·72	1·35	9·10	—	—	5·86	9·03
0·36	66·42	3·35	10·70	0·30	—	14·55	4·57
0·37	66·55	1·31	13·37	—	—	15·50	3·07
0·40	63·47	1·77	10·10	—	—	12·24	11·95
0·40	60·56	1·14	10·21	—	—	3·52	24·45
0·48	68·30	1·28	10·41	—	—	8·27	12·08
0·61	70·29	2·49	8·68	—	—	12·06	5·38
0·66	72·44	1·60	9·23	—	—	11·29	6·00

Ebenso fand Wiebe:*)

Depression	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Mn_2O_3	As_2O_3	K_2O	Na_2O
0·04°	64·45	0·81		12·36	0·22	Spur	0·89	20·09	0·86
0·15	64·66	0·53	0·24	13·38	0·27	Spur	0·87	18·89	1·48
0·15	49·49	0·35		1·20	0·67	PbO 33·90 Mn_2O_3	—	12·26	1·54
0·38	64·49	0·61	0·42	11·56	0·38	0·77	0·35	17·14	3·75
0·38	68·62	0·53	2·37	7·36	0·36	0·34	Spur	3·56	16·89
0·40	69·58	0·46	2·09	7·90	0·30	Spur	0·27	3·97	15·35
0·44	66·53	0·43	2·18	9·44	0·21	Spur	0·74	3·95	16·15
0·65	66·74	0·30	0·21	8·68	0·22	0·08	Spur	10·57	12·72
0·07	70·0	—	—	16·5	—	—	—	13·5	—
0·07	70·0	—	—	15·0	—	—	—	—	15·0
1·05	66·0	—	—	6·0	—	—	—	14·0	14·0

Weitere zahlreiche von Abbe und Schott in Jena im Vereine mit der kön. Normal-Aichungskommission in Berlin angestellte Versuche führten zu dem gleichen Ergebnisse. Hienach zeigen reine Bleikali-, Kalikalk- oder Natronkalk-Gläser die geringste Depression, während dieselbe wächst, wenn die Gläser Kali und Natron nebeneinander enthalten.

*) Sitzber. d. Berl. Akad. d. W. 1884; II, p. 843; 1885, II, p. 1021.

Digitized by Google

Nach diesen Beobachtungen wird von Schott und Genossen in Jena ein Normalthermometerglas von nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

Kieselsäure	67 %
Borsäure	2 „
Tonerde	2·5 „
Kalk	7 „
Zinkoxyd	7 „
Natron	14·5 „

Dieses Glas zeigt nach vorherigem Erwärmen auf 100° C eine vorübergehende Erniedrigung des Nullpunktes um nur 0·05° bis 0·06° C.

Jedenfalls empfiehlt es sich, die Lage des Nullpunktes der zu benützenden Thermometer öfter zu kontrollieren.

Zur Korrektur der Thermometerablesung, wegen des herausragenden Fadens, kann umstehende Tabelle von Thorpe dienen.

Die Korrektur erfolgt mittels der Gleichung:

$$T = t + 0{\cdot}000\,148\ n\ (t - t'),$$

worin:

T = korrigierte Temperatur,
t = beobachteter Thermometerstand,
t' = mittlere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens,
n = Länge des herausragenden Fadens in Graden des Thermometers gemessen.

0·000 148 ist ein empirischer Koeffizient, der sich dem scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten von Quecksilber in Glas (0·000 154) nähert.

2. Graphitpyrometer und Metallpyrometer. Diese Instrumente sind trotz ihrer Mängel ziemlich verbreitet. Sie beruhen darauf, daß sich zwei verschiedene feste Körper bei einer gleichen Temperaturerhöhung ungleich stark ausdehnen; sie messen also den Unterschied der Ausdehnung zweier verschiedener fester Körper.

Von den hieher gehörigen Pyrometern ist namentlich das Graphitpyrometer sehr verbreitet, obwohl es durchaus nicht genügende Verläßlichkeit besitzt, wie folgende Tabelle zeigt,*) in welcher t die Ablesung am Pyrometer, τ aber die mittels des Weinholdschen Kalorimeters bestimmten Temperaturen angibt:

*) C. H. Bolz, „Die Pyrometer", p. 13 ff.

Digitized by Google

Werte für 0·000 146 n (t — t′)												
n	t — t′											
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
10°	0·01	0·03	0·04	0·06	0·07	0·09	0·10	0·11	0·13	0·14	0·16	0·17
20	0·03	0·06	0·09	0·11	0·14	0·17	0·20	0·23	0·26	0·29	0·31	0·34
30	0·04	0·09	0·13	0·17	0·21	0·26	0·30	0·34	0·39	0·43	0·47	0·51
40	0·06	0·11	0·17	0·23	0·29	0·34	0·40	0·46	0·51	0·57	0·63	0·69
50	0·07	0·14	0·21	0·29	0·36	0·43	0·50	0·57	0·64	0·72	0·79	0·86
60	0·09	0·17	0·26	0·34	0·43	0·51	0·60	0·69	0·77	0·86	0·94	1·03
70	0·10	0·20	0·30	0·40	0·50	0·60	0·70	0·80	0·90	1·00	1·10	1·20
80	0·11	0·23	0·34	0·46	0·57	0·69	0·80	0·92	1·03	1·14	1·26	1·37
90	0·13	0·26	0·39	0·51	0·64	0·77	0·90	1·03	1·16	1·29	1·42	1·54
100	0·14	0·29	0·43	0·57	0·72	0·86	1·00	1·14	1·29	1·43	1·57	1·72
110	0·16	0·31	0·47	0·63	0·79	0·94	1·10	1·26	1·42	1·57	1·73	1·89
120	0·17	0·34	0·51	0·69	0·86	1·03	1·20	1·37	1·54	1·72	1·89	2·06
130	0·19	0·37	0·56	0·74	0·93	1·12	1·30	1·49	1·67	1·86	2·04	2·23
140	0·20	0·40	0·60	0·80	1·00	1·20	1·40	1·60	1·80	2·00	2·20	2·40
150	0·21	0·43	0·64	0·86	1·07	1·29	1·50	1·72	1·93	2·15	2·36	2·57
160	0·23	0·46	0·69	0·92	1·14	1·37	1·60	1·83	2·06	2·29	2·52	2·75
170	0·24	0·49	0·73	0·97	1·22	1·46	1·70	1·94	2·19	2·43	2·67	2·92
180	0·26	0·51	0·77	1·03	1·29	1·54	1·80	2·06	2·32	2·57	2·83	3·09
190	0·27	0·54	0·82	1·09	1·36	1·63	1·90	2·17	2·45	2·72	2·99	3·26
200	0·29	0·57	0·86	1·14	1·43	1·72	2·00	2·29	2·57	2·86	3·15	3·43

Digitized by Google

t	τ	t	τ	t	τ	t	τ
604	500	775	573	869	553	888	555
650	512	814	535	873	524	906	555
736	520	818	567	874	571	909	553
756	585	835	561	875	594	935	575

Überdies gehen diese Pyrometer nach erfolgter Abkühlung nicht mehr ganz auf die Lufttemperatur zurück, sondern zeigen dann eine um 20° bis 60° höhere Temperatur, und dieser Fehler steigert sich mit der Zeit immer mehr, so daß drei von Beckert untersuchte Graphitpyrometer, welche nur erhitztem Gebläsewind ausgesetzt waren, der nie 500° C erreichte, im Verlaufe von zwei Monaten über 800° C zeigten, ja den Nullpunkt der Skala überschritten und noch bis etwa 200° darüber stiegen. Eine noch weitere Steigerung wurde nur dadurch verhindert, daß der Zahnbogen, welcher die Ausdehnung auf den Zeiger überträgt, hier sein Ende erreicht hatte.

Ganz ähnliche Fehler zeigen auch die Metallpyrometer. So erhielt Weinhold*) bei drei derartigen Pyrometern im Vergleiche mit dem Luftpyrometer folgende Abweichungen:

a) Pyrometer von Gauntlett (Eisen-Messing):

Erste Versuchsreihe		Nach längerem Gebrauche	
Luftpyrometer	Gauntlett-Pyrometer	Luftpyrometer	Gauntlett-Pyrometer
507°	325°	407°	310°
13	— 10	20	10
328	162	319	200
533	362	441	308
227	98	12	8
330	170	471	345
20	— 10	348	220
		12	6
		0	— 2

*) Programm d. kgl. Gewerbeschule in Chemnitz, 1873.

Digitized by Google

b) Bock's Pyrometer (Eisen und Messing):

Luftpyrometer	Bock's Pyrometer	Luftpyrometer	Bock's Pyrometer
305°	125°	347°	225°
464	245	478	210
472	250	565	330
526	298	716	400
636	352		

c) Oechsle's Spiralpyrometer (Platin-Silber):

Luftpyrometer	Oechsle's Pyrometer	Luftpyrometer	Oechsle's Pyrometer
277°	325°	257°	275°
272	315	15	— 7
273	310	316	336
311	338	362	381
352	372	494	475
404	401	0	— 52

Ein eigentümliches Instrument dieser Art ist das Meldometer von Joly (Proc. Roy. Irish. Acad. II, 1891), das, wie der Name besagt, zu Schmelzpunktsbestimmungen dient, also hier eben nur erwähnt werden kann.

3. Pyrometer von Wedgewood. Es beruht auf der Messung der Zusammenziehung („Schwindung") eines Tonzylinders, der sich, nachdem er der zu messenden Temperatur ausgesetzt war, wieder zur gewöhnlichen Temperatur abkühlte. Es wird hier also nicht die thermische Ausdehnung, sondern die Volumsverringerung des Tones gemessen, welche aus einer Veränderung desselben bei hohen Temperaturen resultiert. 1° entspricht einer Zusammenziehung um $\frac{1}{240}$ der ursprünglichen Dimension. Der Nullpunkt des Pyrometers entspricht der Temperatur, bei welcher vollständige Entwässerung des Tones eintritt — etwa 600° C. Die Kontraktion der Tonzylinder wird gemessen, indem man dieselben zwischen zwei geteilte, unter einem gewissen Winkel gegeneinander geneigte Lineale steckt (Fig. 1).

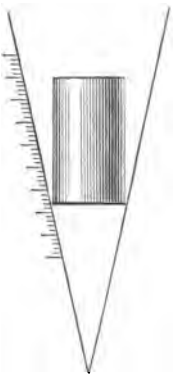


Fig. 1.

Diese früher sehr beliebten Pyrometer finden heute kaum mehr eine Anwendung, weil sie bei geringen Schwankungen in ihrer Zu-

Digitized by Google

sammensetzung sowie in der Art ihrer Erzeugung und Entwässerung sehr abweichende Temperaturangaben liefern. Überdies sind diese Angaben durchaus nicht jenen des Luftpyrometers proportional, das heute als Normalthermometer gilt. So fand H. Le Chatelier:

Luftthermometer ° C:	900,	1000,	1100,	1200,	1300,	1400.
Wedgewoodpyrometer:	20,	30,	70,	130,	152,	160.

In keramischen Fabriken kann jedoch das diesem Pyrometer zu Grunde liegende Prinzip auch heute noch mit Vorteil benützt werden, wenn es sich nicht um wirkliche Temperaturmessungen, sondern nur darum handelt, eine gewisse beabsichtigte Temperatur einzuhalten. In Frankreich verwendet man zu diesem Zwecke kreisförmige Kuchen von 5 *cm* Durchmesser und 5 *mm* Dicke, die einfach ohne vorheriges Anfeuchten aus der Tonmasse gepreßt und dann gebrannt werden.

4. Gas- oder Lufttthermometer. Sie beruhen auf dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze und gelten gegenwärtig als Normalinstrumente, mit denen alle anderen verglichen werden. Ihre Anwendung kann in zwei verschiedenen Weisen erfolgen, die auf nachstehenden Prinzipien basieren.

Hat man ein vollkommenes Gas, das bei der absoluten Temperatur T und dem Drucke P das Volumen V einnimmt, so gilt bekanntlich das Gesetz:

$$PV = nRT,$$

(worin n die Anzahl der im Volum V enthaltenen Mole des Gases bedeutet).

Bringt man dieses Gas auf eine andere Temperatur T_1, während sein Volum konstant bleibt, so hat es nun den Druck P_1 und es ist:

$$P_1 V = nRT_1,$$

woraus folgt:

$$\frac{T_1}{T} = \frac{P_1}{P},$$

oder

$$\frac{T_1 - T}{T} = \frac{P_1 - P}{P}.$$

Man kann also auf diese Weise die Temperaturänderung durch die Änderung des Druckes messen.

Ändert man hingegen die Temperatur des Gases von T auf T_1, während der Druck P konstant bleibt, so wird das Volum des Gases V_1 werden und man hat daher:

$$PV_1 = nRT_1.$$

Digitized by Google

Es ist somit:

$$\frac{T_1}{T} = \frac{V_1}{V},$$

oder

$$\frac{T_1 - T}{T} = \frac{V_1 - V}{V}.$$

Hier wird also die Temperaturänderung durch die Volumsänderung gemessen.

Als Thermometerkörper dient ein vollkommenes Gas (Stickstoff, Wasserstoff oder Luft), das in einem Gefäße von möglichst unveränderlichem Volum eingeschlossen ist. Die Skala ist die Celsius'sche, als Nullpunkt dient der Eispunkt.

Temperaturen zwischen 0° und 100° C mißt man gewöhnlich mit einem Thermometer von konstantem Volum. Über 100° C steigt aber der Druck so stark, daß die Widerstandsfähigkeit des Pyrometers gefährdet werden könnte, weshalb man für solche Temperaturen Instrumente mit konstantem Drucke anwendet. Mißt man den Druck in Atmosphären, so ist bei Anwendung der ersten Methode

$$t = (P - 1).273,$$

während für die zweite Methode gilt

$$t = \frac{V_1 - V}{V}.273.$$

Bis zu Temperaturen von etwa 500° C kann das Thermometergefäß aus Glas hergestellt sein, bei höheren Temperaturen aber nicht mehr, weil das Glas dann schon erweicht. Man hat da zunächst Platingefäße versucht; aber bei Anwendung der zweiten Methode benützt man zur Füllung meist Wasserstoffgas, und Platin wird bei hoher Temperatur für dieses Gas durchlässig. Porzellangefäße können ohne jede Gefahr des Erweichens bis 1000° und selbst höher benützt werden; sie müssen aber, um sie für Gase undurchlässig zu machen, innen glasiert sein; leider sind sie sehr zerbrechlich.

Um den Fehler zu vermeiden, der dadurch entsteht, daß sich die Menge des eingeschlossenen Gases zufolge der Permeabilität des Gefäßmateriales ändert, kann man sich eines von Becquerel angegebenen Kunstgriffes bedienen. Derselbe besteht darin, daß man in das Volum V des Pyrometers, welches Gas von der zu messenden Temperatur T unter dem Drucke P enthält, noch ein weiteres Gasquantum hineinpreßt und den zu diesem Zwecke erforderlichen Druck mißt. Unmittelbar vor der Hinzufügung dieser Gasmenge hat man im Apparate n Mole Gas vom Volumen V unter dem Drucke P und von der zu messenden Temperatur T, also

Digitized by Google

$$P.V = n.R.T.$$

Man fügt nun das bei t und p gemessene Gasvolum v hinzu, für welches gilt

$$p.v = n'.R.t.$$

Nach dem Hineinpressen dieser Gasmenge hat man nun in dem konstant gebliebenen Volum V des Apparates Gas von der zu messenden Temperatur T unter dem Drucke P', also:

$$P'.V = (n + n')R.T,$$

und daher

$$\frac{P.V}{T} + \frac{p.v}{t} = \frac{P'.V}{T}.$$

In diesem, von n und n' unabhängigen Ausdrucke ist nur T unbekannt. Wir erhalten somit

$$\frac{T}{t} = \frac{(P' - P).V}{p.v},$$

oder

$$T = \frac{(P' - P).V}{p.v}.t.$$

Die Anwendbarkeit dieses Kunstgriffes beruht darauf, daß die Messung und Einführung des aditionellen Gasquantums höchstens eine Minute erfordert, so daß der in so kurzer Zeit durch die Permeabilität des Gefäßes verursachte Fehler so klein ist, daß er vernachlässigt werden kann.

Der einzige Fehler, der dem Apparate anhängt, liegt in der nicht genau bekannten Ausdehnung des Pyrometergefäßes bei hoher Temperatur.

Ein sehr zweckmäßiges und für die Praxis völlig geeignetes Instrument dieser Art, mit dem man nur wegen der Zerbrechlichkeit des Porzellangefäßes etwas sorgfältig umgehen muß, wurde von J. Wiborgh konstruiert. Fig. 2 bis 3 zeigt dasselbe in der älteren Ausführung. Die Thermometerkugel V, welche ungefähr 12 *cm* Inhalt besitzt, geht in eine Porzellanröhre von 20 *mm* äußerem und 0·5 *mm* innerem Diameter über, so daß letztere als Kapillarrohr betrachtet werden kann. Diese Röhre, welche auf die übrigen Teile des Instrumentes aufgesetzt werden kann, muß eine bedeutende Festigkeit haben, weshalb auch die Fleischstärke groß ist. Die Röhre ist in die Metallhülse A eingekittet, die mittelst Holländerverschraubung an dem Metallzylinder H' befestigt werden kann, wodurch die Verbindung derselben mit dem Manometer BV'B' hergestellt wird.

Digitized by Google

Die Glasröhre, aus welcher das Manometer besteht, wird bei m auf eine Länge von 10 *mm* etwas weiter (1·5 bis 2 *mm*), worauf eine größere Erweiterung folgt, welche das Luftvolum V′ enthält, das bei der Temperaturbestimmung in die Thermometerkugel eingepreßt werden soll und welches passend $\frac{1}{10}$ des ersteren beträgt. Bei m′ mündet a′ in die längere Manometerröhre B′ mit etwa 2 *mm* innerem und 8 *mm* äußerem Durchmesser, die sich nach abwärts verlängert und nach einer Biegung mit dem mit Quecksilber gefüllten eisernen Gefäße K in Verbindung steht. Dieses Gefäß hat einen Deckel aufgeschraubt, welcher zur Führung der Schraube S dient, mittels welcher ein zweiter eiserner Deckel hin und her bewegt werden kann, der unmittelbar auf das Quecksilber drückt.

Die Schraube S wird mittels der Metallschraube S′ gedreht, welche nur leicht auf das zapfenförmige Ende der Schraube gesteckt ist, so daß die Scheibe leicht abgenommen werden kann. Hiedurch soll verhindert werden, daß durch unachtsame Handhabung das Quecksilber durch die Manometerröhre B in die Thermometerkugel getrieben und das Instrument beschädigt werde. Zum weiteren Schutze gegen ein derartiges Vorkommnis besitzt die Röhre B unmittelbar ober m eine zweite ganz kleine kugelförmige Erweiterung, die mit Asbest gefüllt ist, welche ein weiteres Steigen des Quecksilbers verhindert.

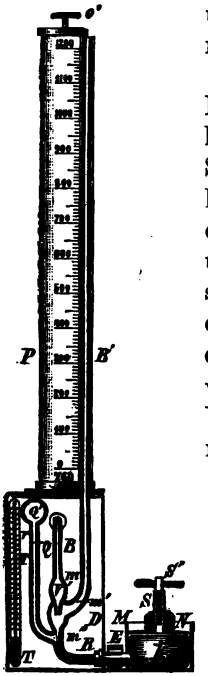


Fig. 3.
(Nach Jüptner: Unters. der Feuerungsanlagen.)

Fig. 2.
(Nach Jüptner: Unters. der Feuerungsanlagen.)

Zum Schutze gegen Beschädigungen ist die Manometerröhre in ein kleines rechteckiges Metallkästchen, D, eingelassen, welches vorn mit der Glasscheibe G verschlossen ist. Die längere Manometerröhre B′ reicht durch das Kästchen längs der Metallröhre P

Digitized by Google

nach aufwärts. Die Metallröhre enthält den Holzzylinder O, welcher mittels des Knopfes O' gedreht werden kann und auf welchem die Skala befestigt ist. Um letztere sichtbar zu machen, besitzt die Metallröhre P neben der Manometerröhre einen Schlitz. Durch Drehung des Skalenzylinders kann die richtige, d. h. die dem Barometerstande entsprechende Skala zum Manometerrohre gebracht werden. Um das Eindringen von Staub in die offene Manometerröhre B' und die Verunreinigung des Quecksilbers zu verhindern, wird etwas Baumwolle in deren oberes Ende gesteckt, über welches man ein Glasdach hängen kann.

Wenn das Luftvolum V' ebenso warm ist, wie die Thermometerkugel und das Quecksilber bis zur Marke m gedrückt wird, steigt dasselbe, wie früher gesagt, in der Manometerröhre K' auf eine gewisse Höhe, welche den, dem Barometerstande entsprechenden Nullpunkt des Instrumentes bezeichnet.

Um zu erfahren, welche Skala die richtige ist, braucht man daher den Skalenzylinder nur so zu drehen, daß jene Skala neben der Manometerröhre steht, deren Nullpunkt mit dem oben erwähnten Quecksilberstande zusammenfällt. Sollte jedoch das Instrument so angebracht sein, daß V wärmer als V' ist, so ist es natürlich nicht möglich, auf diese Weise die richtige Skala zu ermitteln.

Um in diesem Falle nicht ein besonderes Barometer anwenden zu müssen, ist an der Manometerröhre eine dritte, in die Kugel Q' endigende Röhre Q angebracht, welche nach unten in die gemeinsame Röhre R ausmündet. Beim Einpressen des Quecksilbers in das Manometer steigt es natürlich auch in die oben genannte Röhre Q und erreicht für den Nullpunkt des Instrumentes ein gewisses Niveau, bei welchem die Marke r eingeritzt ist. Hier ist wieder dasselbe Prinzip angewendet, wie beim ganzen Pyrometer, nämlich, daß ein bestimmtes Luftvolum in ein anderes hineingepreßt wird; denn wenn die Röhre Q und die Kugel Q' gleiche Temperaturen haben, kann der Nullpunkt des Pyrometers mit Zuhilfenahme der Marke r bestimmt werden, wenn auch V wärmer als V' ist.

Um den unteren Teil der Porzellanröhre A, welche die Thermometerkugel enthält und daher gebrechlicher ist, namentlich gegen rasche Temperaturschwankungen, aber auch gegen Stöße einigermaßen zu schützen, ist derselbe mit Asbestschnur umwickelt. Der obere Teil derselben bleibt jedoch frei.

Zum Einkitten der Pyrometer- und Manometerröhre in ihre respektiven Metallhülsen dient ein Kitt, welcher durch Mischung von fein geriebenem Bleioxyd (Glätte) mit soviel Glyzerin erhalten wird, daß die Masse ziemlich dick ist. Dieser Kitt erhärtet schnell (in einigen Stunden), dichtet ausgezeichnet und verträgt eine Er-

Digitized by Google

hitzung bis ungefähr 250° C, bevor er sich zersetzt. Um eine Verstopfung der Kapillarröhre beim Kitten zu vermeiden, vereinigt man beide Röhren mittels eines in dieselben gesteckten Metalldrahtes, hierauf entfernt man die Enden der Röhren etwas aus den Metallhülsen und bestreicht sie mit einer Lage Kitt. Nach Verlauf von ungefähr einer halben Stunde entfernt man den überflüssigen Kitt aus der Hülse und zieht den Metalldraht heraus.*)

Um die Gebrechlichkeit des Instrumentes zu verringern und seine Handhabung zu vereinfachen, hat Wiborgh das Quecksilbermanometer durch ein Federmanometer ersetzt (Fig. 4 und 5). Das Instrument steckt in einer runden Metalldose mit starkem Boden (a), an welchem das porzellanene Pyrometerrohr (r V) in gleicher Weise, wie beim früheren Instrumente angeschraubt ist. Im Inneren der Dose ist ein linsenförmiges Metallgefäß V', das sich vollkommen zusammenpressen läßt, nach Aufhören des Druckes aber seine ursprüngliche Gestalt wieder einnimmt, angeordnet. Auf der der Platte a entgegengesetzten Seite des Gefäßes ist eine Metallplatte b mit zylindrischem Zapfen d befestigt, die ebenfalls mit einem

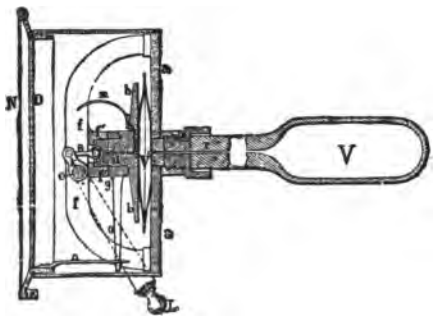


Fig. 4.
(Nach Jüptner: Fortschritte im Eisenhütten-Laboratorium.)

Fig. 5.
(Nach Jüptner: Fortschritte im Eisenhütten-Laboratorium.)

Kapillarrohre versehen ist. Da nun auch das linsenförmige Gefäß diesen beiden Kapillaren entsprechende Öffnungen besitzt, stehen V und V' untereinander und mit der äußeren Luft in Verbindung.

Der an der Metalldose befestigte, mit der Welle e drehbare Metallbügel f dient zum Zusammenpressen des Gefäßes V_1. Zu diesem Zwecke ist die Welle mit einem kurzen Hebelsarme k versehen, der auf einen Stab s wirkt. Bei Drehung der Welle geht derselbe nieder, verschließt die Öffnung des Haarröhrchens und

*) Näheres über die Handhabung des Instrumentes und eine hiebei zu berücksichtigende Korrektur, siehe Jüptner: „Die Untersuchung der Feuerungsanlagen", p. 225—244, und „Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium", I, p. 143—160.

Digitized by Google

drückt den Zapfen d mit der Platte b nieder, wodurch das linsenförmige Gefäß V' so zusammengepreßt werden kann, daß alle vorher in demselben befindliche Luft in die Kugel V des Pyrometers eintritt.

Das Haarröhrchen des Zapfens d ist mittels eines feinen Bleirohres m mit einer Manometerfeder verbunden, die in gewöhnlicher Weise mittels Zahnübersetzung die durch den vermehrten Druck verursachte Bewegung der Feder auf den Zeiger Z überträgt.

Die Drehung der Welle e wird mittels eines gabelförmigen Hebelsarmes G und des daran angebrachten kleinen Griffes L bewerkstelligt.

Wenn keine Temperaturmessung vorgenommen wird, stehen die Luftvolumina V und V' mit der äußeren Luft in Verbindung und der Stab s verschließt die Haarröhrchenmündung nicht. Zu diesem Zwecke dient eine (in der Figur nicht sichtbar) Spiralfeder, die den Hebel in der aus Fig. 4 ersichtlichen Stellung festhält.

Die Temperaturskala des Instrumentes gilt für eine Lufttemperatur von 0^0 C. Beträgt dieselbe t^0, so braucht man nur das Luftvolum, welches in die Pyrometerkugel eingepreßt werden soll, auf $(1 + \alpha t) V'$ zu vergrößern, um denselben Wert zu erhalten, als wenn $t = 0^0$ wäre.

Eine Änderung des Barometerdruckes H wirkt in entgegengesetztem Sinne, so daß V' um so kleiner werden muß, je höher derselbe steigt, wenn der Wert ungeändert bleiben soll. Temperatur- und Barometerstand stehen hiebei, entsprechend dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze, in einem ganz bestimmten Verhältnisse zueinander, so daß beispielsweise bei einer Vermehrung des Barometerdruckes um 78 *mm* das Volum V' um so viel kleiner werden muß, als wenn die Temperatur um 30^0 gesunken wäre. Es kann somit eine einzige Skala zur Reduktion des Volums V' dienen.

Um dies zu erreichen, ist der Zapfen d von einem beweglichen Ringe g umgeben, dessen äußere Endfläche eben und von dem elastischen Gefäße V' gegen den Bügelvorsprung f angepreßt wird, während die entgegengesetzte Fläche die Form eines Schraubengewindes hat und in ein entsprechendes Gewinde des Zapfens nahe der Platte b eingreift. Durch Drehung des Ringes g wird die Metallplatte gehoben oder gesenkt, wodurch eine Volumsänderung des Gefäßes V' hervorgerufen wird. Diese Bewegung des Ringes g erfolgt durch Drehen des mit ersterem durch die Stäbe n und o verbundenen Deckels des Instrumentes.

Das Zifferblatt des Instrumentes enthält außer der Temperaturskala (0^0 bis 1400^0 C) noch das kleine Aneroidbarometer Q, das Thermometer P sowie die (von 690 bis 790 *mm* reichende) Skala

Digitized by Google

zur Korrektur des Barometerdruckes. An letztere anliegend ist auf dem Ringe E eine Temperaturskala angebracht, mit deren Hilfe die Temperaturkorrektion ausgeführt wird. Um die Korrektur wegen Temperatur- und Barometerstand zu bewirken, d. h. das Instrument auf die am Thermometer P abgelesene Lufttemperatur t und den am Aneroid Q beobachteten Barometerstand einzustellen, braucht man nur den Ring E so zu drehen, daß die betreffenden Temperatur- und Luftdruckmarken beider Skalen koinzidieren.

Soll eine Temperaturmessung ausgeführt werden, so wird zuerst der Ring E in die richtige Lage gedreht, d. h. das Instrument auf Lufttemperatur- und Barometerstand eingestellt, worauf man den Knopf L so weit nach vorn zieht als möglich ist und bis der Zeiger Z stehen bleibt. Hiedurch wird der Stab s niedergedrückt, schließt die Öffnung des Haarröhrchens und preßt den Zapfen d mit der Metallscheibe b nieder, das Gefäß V' aber zusammen, so daß die darin enthaltene Luft in die Pyrometerkugel V eintritt. Der so erhaltene Luftdruck wird durch die Bleiröhre m auf die Manometerfeder übertragen. Letztere verändert hiebei ihre Lage und bewegt den Zeiger Z.

Nach Ablesung der Temperatur gibt man den Knopf L wieder frei, der nun, teils infolge der Elastizität des Gefäßes V', teils durch die um die Welle e gelegte Spiralfeder zurückspringt, während sich der Zeiger auf Null einstellt. Die Messung, die von jedermann vorgenommen werden kann, ist in wenigen Augenblicken vollendet.

Der den Knopf L tragende, gabelförmige, federnde Hebelsarm G kann leicht vom Wellenzapfen gelöst und entfernt werden, wodurch die Benützung des Instrumentes durch Unberufene verhindert wird. Um die Zerbrechlichkeit des Porzellanrohres zu verringern und dasselbe unmittelbar hohen Temperaturen aussetzen zu können, ohne ein Zerspringen befürchten zu müssen, ist dasselbe mit Asbest umwunden und in ein Eisenblechrohr verpackt, das noch mit einer leichten Umhüllung aus Schamotte, Quarz und ungebranntem Ton versehen ist.

Beide Konstruktionen des Wiborgh'schen Luftpyrometers können von Dr. Geissler's Nachfolger in Bonn bezogen werden.

Von anderen für die Praxis geeigneten Luftpyrometern mögen jene von K. V. Karlander (zu beziehen von Otto Meyerson in Stockholm) und von A. Sieger und Walter Dürr (zu beziehen durch Alphons Custodis in Düsseldorf) erwähnt werden.

Das Lufttthermometer wird nicht nur in der Praxis, sondern auch, und zwar in hervorragendem Maße, zur Graduierung anderer Instrumente durch Vergleichung mit demselben benützt. Zu diesem Zwecke wurden mittels desselben eine Reihe sehr genauer Tempe-

Digitized by Google

raturbestimmungen ausgeführt, von denen folgende mitgeteilt werden mögen:

Siedepunkt von Naphthalin	218° C	in Dampf gemessen
„ „ Quecksilber	357° „	
„ „ Schwefel	445° „	
„ „ „ (nach Régnault)	448° „	Messung des Gefäßes
„ „ Zink	921° „	(im Metall gemessen)
Schmelzpunkt von Cadmium	321·7° C	
„ „ Blei	326·9° „	
„ „ Zink	419·0° „	
„ „ Antimon	630·6° „	
„ „ Aluminium	657° „	
„ „ Silber (in Luft) . .	955° „	
„ „ „ (rein) . . .	961·5° „	
„ „ Gold	1063·5° „	
„ „ Kupfer (in Luft) .	1064·9° „	
„ „ „ (rein) . .	1084·1° „	

Auch wurde die spezifische Wärme des Platins zwischen 0° und 1200° C kalorimetrisch zu

$$c_o^t = 0{\cdot}0317 + 0{\cdot}000\,006\,t$$

ermittelt, wobei t mittels Luftpyrometer bestimmt wurde.

Fig. 6.
(Nach Jüptner: Die Untersuchung von Feuerungsanlagen.)

In neuester Zeit hat Daniel Berthelot*) den durch die Permeabilität und die Ausdehnung des Gußmateriales verursachten Fehler in äußerst sinnreicher Weise dadurch eliminiert, daß er auf optischem Wege die Dichte der unter Atmosphärendruck erhitzten Luft bestimmte und aus dieser mittels der Gasgleichung die Temperatur berechnete. Es würde zu weit führen, diese, für praktische Temperaturmessungen bisher nicht geeignete Methode genauer zu beschreiben; wir wollen nur erwähnen, daß er auf diese Weise unter anderen

den Schmelzpunkt des Silbers zu . 962° C
„ „ „ Goldes zu . 1064° „

fand, was mit den oben mitgeteilten Werten sehr genau übereinstimmt.

5. Thalpotasimeter von Klinghammer (Fig. 6). Dieses bis zu Tempera-

*) Ann. chim. phys. (7 éme Serie) **26**, p. 58—144 (1902).

Digitized by Google

turen in der Nähe von 800° C brauchbare Instrument mißt die Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten. Es besteht aus einem Rohre, das die Flüssigkeit enthält, und aus einem Manometer. Man benützt zur Füllung

flüssige Kohlensäure	von	— 65° bis	+ 12·5° C
„ schweflige Säure	„	— 10° „	+ 100° C
wasserfreien Äther	„	+ 35° „	+ 120° „
destilliertes Wasser.	„	+ 100° „	+ 226° „
schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe . .	„	+ 216° „	+ 360° „
Quecksilber	„	+ 357° „	+ 780° „

Letzterer Körper ist besonders gut gewählt, da seine Moleküle nur aus einzelnen Atomen bestehen, also die innere Arbeit hier sehr einfach ist.

Auch bei diesen Pyrometern muß man das Einsenken in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, sehr langsam vornehmen, um das Instrument nicht zu gefährden.

II. Kapitel.

Pyrometrie (Fortsetzung).

6. Pyrometer, bei welchen die Schmelzbarkeit verschiedener Körper zur Messung der Temperaturen benützt wird.

Alle auf der Schmelzung von Körpern bekannten Schmelzpunktes basierenden Pyrometer haben den Nachteil, daß sie nur konstante oder steigende Temperaturen, beziehungsweise Temperaturmaxima zu bestimmen gestatten, während es auf diesem Wege unmöglich ist, auf und ab gehende Temperaturschwankungen zu verfolgen, was ja für die Technik oft wichtig ist.

a) Princep'sche Legierungen.

Es sind dies Legierungen von Gold und Silber, beziehungsweise von Gold und Platin, deren Schmelzpunkte von Erhard und Schertel mittels Luftpyrometer bestimmt wurden. Diese Bestimmungen ergaben:*)

Gold-Silber-Legierungen:

100% Silber	—% Gold	Schmelzpunkt =	954° C
80 „ „	20 „ „	„ =	975° „

*) Jahrb. f. d. Bg.- u. Htt.-Wesen im Kgr. Sachsen, 1879.

Digitized by Google

60%	Silber	40%	Gold	Schmelzpunkt	= 995° C
40 „	„	60 „	„	„	= 1020° „
20 „	„	80 „	„	„	= 1045° „
— „	„	100 „	„	„	= 1075° „

Gold-Platin-Legierungen:

100%	Gold	—%	Platin	Schmelzpunkt	= 1075° C
95 „	„	5 „	„	„	= 1100° „
90 „	„	10 „	„	„	= 1130° „
85 „	„	15 „	„	„	= 1160° „
80 „	„	20 „	„	„	= 1190° „
75 „	„	25 „	„	„	= 1220° „
70 „	„	30 „	„	„	= 1255° „
65 „	„	35 „	„	„	= 1285° „
60 „	„	40 „	„	„	= 1320° „
55 „	„	45 „	„	„	= 1350° „
50 „	„	50 „	„	„	= 1385° „
45 „	„	55 „	„	„	= 1420° „
40 „	„	60 „	„	„	= 1460° „
35 „	„	65 „	„	„	= 1495° „
30 „	„	70 „	„	„	= 1535° „
25 „	„	75 „	„	„	= 1570° „
20 „	„	80 „	„	„	= 1610° „
15 „	„	85 „	„	„	= 1650° „
10 „	„	90 „	„	„	= 1690° „
5 „	„	95 „	„	„	= 1730° „
— „	„	100 „	„	„	= 1775° „

Der Fehler der obigen Schmelzpunktsbestimmungen beträgt im allgemeinen weniger als 20° C, dürfte aber in den meisten Fällen weit geringer sein.*) Die angeführten Schmelzpunkte sind bis zu einer Temperatur von 1400° C wirklich mit dem Luftthermometer gemessen worden; die höheren Werte wurden durch graphische Interpolation unter Zuhilfenahme der von Violle ermittelten Schmelztemperatur des Platins bestimmt.

Ein wichtiges Erfordernis bei Temperaturbestimmungen nach dieser Methode ist die Anwendung genügend reiner Metalle zur Anfertigung der Princep'schen Legierungen. Es ist daher wohl am besten, sich dieselben selbst rein darzustellen oder — wo dies nicht möglich sein sollte — sie nur von einer zuverläßlichen

*) C. Lauth und G. Vogt (Bull. soc. chim. 46 [2], p. 794, 1886) geben die Schmelzpunkte genau ebenso an, nur für 20% Silber, 80% Gold haben sie 1047° C.

Digitized by Google

Quelle zu beziehen. Erhard und Schertel erhielten die reinen Metalle auf folgende Weise; das Silber war aus verdünnter ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumsulfid gefällt; Gold wurde nach einer ersten Fällung mit Eisenvitriol in Natriumgoldchlorid übergeführt und aus der Lösung der reinen Krystalle mit Oxalsäure niedergeschlagen. Zur Reinigung des Platins wurde Platinsalmiak nach der Vorschrift von Claus mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt, um Iridium zu Sesquichlorid zu reduzieren. Der aus iridiumfreiem Platinsalmiak erhaltene Schwamm wurde vor der Knallgasflamme auf Kreideunterlage geschmolzen. Die verschiedenen benötigten Mischungsverhältnisse stellt man am bequemsten her, wenn man sich die reinen Metalle zu Draht ziehen läßt (was allerdings — wegen ihrer geringen Festigkeit — bei reinem Gold und Silber etwas schwieriger ist, aber doch bis zu Drahtdicken von $^1/_2$ *mm* ganz gut gelingt). Für jeden einzelnen Fall berechnet man sich dann die für ein bestimmtes Gewichtsverhältnis benötigten Drahtlängen. Dies ist bequemer und meist auch genauer als die direkte Wägung, da man ja von den fertigen Legierungen nur $^1/_{10}$ bis $^1/_6$ Gramm benötigt, indem es gut ist — selbst wenn man einen größeren Vorrat an Legierungen herstellen will — dieselben in den erwähnten kleinen Partien anzufertigen, da beim Schmelzen größerer Mengen die Legierungen leicht ungleichmäßige Zusammensetzung zeigen.

Das Zusammenschmelzen erfolgt vor dem Lötrohre auf einer Unterlage aus Kreide; doch lassen sich nur die Silber-Gold-Legierungen mittels des gewöhnlichen Lötrohres genügend in Fluß bringen. Zum Schmelzen der Platin-Gold-Legierungen muß man sich entweder einer Gas-Sauerstoffflamme bedienen oder mittels eines gewöhnlichen Lötrohres Sauerstoff in die Flamme eines Gemenges von zwei Volumteilen Äther und einem Volumteil absolutem Alkohol — das man in einer gewöhnlichen Weingeistlampe brennt — einblasen. Man schmilzt die Gold-Platin-Legierungen erst, so gut es geht, mittels des gewöhnlichen Lötrohres zusammen und setzt sie erst zum Schlusse — um völlige Schmelzung zu erreichen auf einige Sekunden dem Sauerstoffgebläse aus. Man tut dies, um die Verflüchtigung von Gold — also die Bildung platinreicherer Legierungen als beabsichtigt — zu verhindern.

Die geschmolzenen Metallkörner zeigen nach raschem Erkalten eine feine krystallinische, nach langsamem Erkalten eine grobkrystallinische Oberfläche von netzartiger Struktur. Sie sind mit einer bemerkenswerten Neigung zur Entmischung behaftet. Dieselbe macht sich bemerklich durch Auftreten eines gelblichen Farbentones und wird nicht bloß ersichtlich, wenn die Legierung

Digitized by Google

geschmolzen und langsam erkaltet war, sondern auch, wenn dieselbe längere Zeit in einer, dem Schmelzpunkte nahen Temperatur verweilt hatte. Die mit dem Stahlhammer erzeugte Schlagfläche wird dann krystallinisch und die graue Farbe weicht einer gelblichen. Die Legierungen mit 15% bis 40% Platin zeigen diese Veränderlichkeit am stärksten. Sie müssen dann aufs Neue mit der Knallgasflamme umgeschmolzen werden. Auch die Legierungen von Gold und Silber nehmen unter denselben Bedingungen krystallinische Struktur an. Doch wird die Oberfläche bei diesen nicht rauh, sondern zeigt Flächen von verschiedenem Glanze.

Die Legierungen, die man, um das stattgefundene Schmelzen an der Formveränderung leichter zu erkennen, mit einem Hammer flachschlägt, werden auf Kapellen aus einem Gemenge von feuerfestem Ton und Quarz der zu messenden Temperatur ausgesetzt, wenn keine reduzierende Flamme auf sie einwirkt. Sollte dies jedoch der Fall sein, so bedecken sich die Platin-Gold-Legierungen mit einer dünnen Schlackenhaut und zeigen einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. So waren bei einem Versuche mit reduzierender Flamme sämtliche eingesetzte Legierungen geschmolzen gewesen. Während nun für die schwerst schmelzbare derselben (mit 47% Platin) eine Temperatur von 1364° C zu erwarten stand, ergab die Beobachtung am Luftthermometer 1247° C. Diese Veränderung ist wahrscheinlich der Aufnahme von Silicium zuzuschreiben und nötigt in allen Fällen, in welchen die Temperatur reduzierender Flammen bestimmt werden soll, eine quarzfreie Unterlage, etwa Magnesia oder nach Plattner reine, quarzfreie Tonmasse zu wählen.

b) Segerkegel.

Sie sind aus Gemengen von Quarz, Kaolin, weißem Marmor und Feldspat hergestellt, indem aus dem trockenen Gemenge nach Befeuchten mit schwachem Gummiwasser dreiseitige Pyramiden von 6 *cm* Höhe und 1·5 *cm* Seitenlänge der dreieckigen Basis geformt werden. Für niedere Temperaturen wird ein Teil der Tonerde durch Eisenoxyd ersetzt.

Die oben mit einer Nummer versehenen „Kegel" werden zweckmäßig in kleine Hängeschalen von Schamotte gesetzt und mittels einer Stange, die durch ein am oberen Ende der Schale befindliches Loch gesteckt wird, in den Raum gebracht, dessen Temperatur gemessen werden soll. Als Schmelzpunkt wird jener Moment bezeichnet, wo das Probekegelchen zu erweichen beginnt und die umsinkende Spitze die Schamotteunterlage berührt. Bei noch höherer Temperatur fließt das Ganze zu einem Emailtropfen auseinander.

Digitized by Google

Zusammensetzung und Schmelztemperatur der Segerkegel.

Nr.	Chemische Zusammensetzung in Äquivalenten	Zusammensetzung					Schmelzpunkt in °C
		Feldspat	Marmor	Quarz	Eisenoxyd	Kaolin	
1	$0{\cdot}3\ K_2O\ (0{\cdot}2\ Fe_2O_3)$ / $0{\cdot}7\ CaO\ (0{\cdot}3\ Al_2O_3)$ } $4\ SiO_2$	83·55	35·00	66·00	16·00	—	1150
2	$0{\cdot}3\ K_2O\ (0{\cdot}1\ Fe_2O_3)$ / $0{\cdot}7\ CaO\ (0{\cdot}4\ Al_2O_3)$ } $4\ SiO_2$	83·55	35·00	60·00	8·00	12·95	1179
3	$0{\cdot}3\ K_2O\ (0{\cdot}05\ Fe_2O_3)$ / $0{\cdot}7\ CaO\ (0{\cdot}45\ Al_2O_3)$ } $4\ SiO_2$	83·55	35·00	57·00	4·00	19·43	1208
4	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}5\ Al_2O_3,\ 4\ SiO_2$	83·55	35·00	54·00	—	25·90	1227
5	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}5\ Al_2O_3,\ 5\ SiO_2$	83·55	35·00	84·00	—	25·90	1266
6	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}6\ Al_2O_3,\ 6\ SiO_2$	83·55	35·00	108·00	—	38·55	1295
7	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}7\ Al_2O_3,\ 7\ SiO_2$	83·55	35·00	132·00	—	51·80	1323
8	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}8\ Al_2O_3,\ 8\ SiO_2$	83·55	35·00	156·00	—	64·75	1352
9	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $0{\cdot}9\ Al_2O_3,\ 9\ SiO_2$	83·55	35·00	180·00	—	77·70	1381
10	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $1{\cdot}0\ Al_2O_3,\ 10\ SiO_2$	83·55	35·00	204·00	—	90·65	1410
11	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $1{\cdot}2\ Al_2O_3,\ 12\ SiO_2$	83·55	35·00	252·00	—	116·55	1439
12	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $1{\cdot}4\ Al_2O_3,\ 14\ SiO_2$	83·55	35·00	300·00	—	142·45	1468
13	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $1{\cdot}6\ Al_2O_3,\ 16\ SiO_2$	83·55	35·00	348·00	—	168·35	1497
14	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $1{\cdot}8\ Al_2O_3,\ 18\ SiO_2$	83·55	35·00	396·00	—	194·25	1526
15	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $2{\cdot}1\ Al_2O_3,\ 21\ SiO_2$	83·55	35·00	468·00	—	233·10	1555
16	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $2{\cdot}4\ Al_2O_3,\ 24\ SiO_2$	83·55	35·00	540·00	—	271·95	1584
17	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $2{\cdot}7\ Al_2O_3,\ 27\ SiO_2$	83·55	35·00	612·00	—	310·80	1613
18	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $3{\cdot}1\ Al_2O_3,\ 31\ SiO_2$	83·55	35·00	708·00	—	362·00	1642
19	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $3{\cdot}5\ Al_2O_3,\ 35\ SiO_2$	83·55	35·00	804·00	—	414·40	1670
20	$0{\cdot}3\ K_2O$ / $0{\cdot}7\ CaO$ } $3{\cdot}9\ Al_2O_3,\ 39\ SiO_2$	83·55	35·00	900·00	—	466·20	1700

Die mitgeteilten Schmelzpunkte wurden in folgender Weise geschätzt:

Digitized by Google

Nr. 1 schmilzt etwas schwerer als die Legierung mit 90% Gold und 10% Platin (Schmelzpunkt nach Erhard und Schertel 1130° C); somit wurde ihr Schmelzpunkt zu 1150° C angenommen.

Nr. 20 schmilzt früher als Platin; der Schmelzpunkt wurde daher auf etwa 1700° C geschätzt.

Unter der weiteren Annahme, daß die Schmelzpunkte aller 20 Kegel gleich weit voneinander abstehen (was übrigens tatsächlich nicht der Fall ist), berechnet sich der Unterschied der Schmelzpunkte zweier benachbarter Nummern zu

$$\frac{1700 - 1150}{19} = 28{\cdot}9^{0}$$

Für die höheren Nummern der Pyroskope gibt Seger*) folgende Zusammensetzungen:

Nr.	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	
21	0·3	0·7	4·4	44	Differenz: 0·5 Al_2O_3, 5 SiO_2.
22	0·3	0·7	4·9	49	
23	0·3	0·7	5·4	54	
24	0·3	0·7	6·0	60	Differenz: 0·6 Al_2O_3, 6 SiO_2.
25	0·3	0·7	6·6	66	
26	0·3	0·7	7·2	72	
27	0·3	0·7	20	200	
28	—	—	1	10	
29	—	—	1	8	
30	—	—	1	6	
31	—	—	1	5	
32	—	—	1	4	
33	—	—	1	3	
34	—	—	1	2·5	
35	—	—	1	2·0	
36	—	—	1	1·5	
38	—	—	—	1·0	

Schmelzkegel zur Bestimmung niederer Temperaturen für die Ziegelfabrikation geeignet, die sich an die Segerkegel für höhere Temperatur anschließen, hat Cramer**) hergestellt. Sie sind in zwei Größen (6 und 10 *cm* Höhe), ebenso wie die vorigen, von der kön. Porzellanmanufaktur in Charlottenburg oder von dem che-

*) Jahresber. d. chem. Technol. 1888, p. 793.

**) Tonindustrie-Ztg. 1892, Nr. 8; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 51, p. 105.

Digitized by Google

mischen Laboratorium für Tonindustrie, Berlin NW., Kreuzstraße 6, zu beziehen.

Die Zusammensetzung derselben ist folgende:

Nr.	Moleküle						
	K_2O	CaO	PbO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	B_2O_3
01	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·95	0·05
02	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·90	0·10
03	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·85	0·15
04	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·80	0·20
05	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·75	0·25
06	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·70	0·30
07	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·65	0·35
08	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·60	0·40
09	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·55	0·45
010	0·3	0·7	—	0·3	0·2	3·5	0·5
	Na_2O						
011	0·5	—	0·5	0·8	—	3·6	1·0
012	0·5	—	0·5	0·75	—	3·5	1·0
013	0·5	—	0·5	0·70	—	3·4	1·0
014	0·5	—	0·5	0·65	—	3·3	1·0
015	0·5	—	0·5	0·60	—	3·2	1·0
016	0·5	—	0·5	0·55	—	3·1	1·0
017	0·5	—	0·5	0·50	—	3·0	1·0
018	0·5	—	0·5	0·40	—	2·8	1·0
019	0·5	—	0·5	0·30	—	2·6	1·0
020	0·5	—	0·5	0·20	—	2·4	1·0
021	0·5	—	0·5	0·10	—	2·2	1·0
022	0·5	—	0·5	—	—	2·0	1·0

C. Bischof, der diese Pyroskope eingehend prüfte, fand den Schmelzpunkt, selbst der höchsten derselben, weit unter Platinschmelzhitze. Nach demselben liegen die Schmelzpunkte der Nrn. 13, 14, 15 und selbst 17 wenig über der Schmelzhitze des Palladiums (1500° C) und überdies lassen diese Pyroskope mehrfache Unregelmäßigkeiten untereinander bemerken. Trotzdem hat der Zentralverband deutscher Industrieller am 28. März 1904 die Segerkegel neuerdings zur offiziellen Einführung empfohlen.

Eine neuerliche Angabe über die Schmelztemperaturen aller dieser Kegel enthält folgende Tabelle:*)

*) Die Schmelzpunkte sind mit dem Le Chatelier-Pyrometer bestimmt. (Le Chatelier und Boudouard, Mesure des temperatures elevées.)

Digitized by Google

Nr.	° C	Nr.	° C	Nr.	° C
022	590	02	1110	19	1510
021	620	01	1130	20	1530
020	650	1	1150	21	1550
019	680	2	1170	22	1570
018	710	3	1190	23	1590
017	740	4	1210	24	1610
016	770	5	1230	25	1630
015	800	6	1250	26	1650
014	830	7	1270	27	1670
013	860	8	1290	28	1690
012	890	9	1310	29	1710
011	920	10	1330	30	1730
010	950	11	1350	31	1750
09	970	12	1370	32	1770
08	990	13	1390	33	1790
07	1010	14	1410	34	1810
06	1030	15	1430	35	1830
05	1050	16	1450	36	1850
04	1070	17	1470	38	1890
03	1090	18	1490		

Diese Schmelzpunktsangaben sind jedoch nur näherungsweise richtig. Nur folgende Punkte sind bestimmt: Nr. 022 schmilzt bei dunkler Rotglut, Nr. 010 beim Schmelzpunkte des Silbers, Nr. 1 in der Nähe des Schmelzpunktes einer Legierung aus 90% Gold und 10% Platin; Nr. 10 entspricht der Temperatur, bei welcher Feldspat zu erweichen beginnt, und Nr. 36 hat ungefähr den gleichen Schmelzpunkt wie Platin.

7. Kalorimetrische Pyrometer.

Bei diesen Instrumenten wird die gesuchte Temperatur aus der Wärmemenge abgeleitet, welche ein erhitzter Körper bei seiner Abkühlung im Kalorimeter abgibt. Diese Methode wurde von Pouillet, Régnault, Carnelley, Violle, u. a. sehr empfohlen, und namentlich von Weinhold, Fischer, u. a. in die industrielle Praxis eingeführt.

Um die Wärmeverluste durch Strahlung seitens des Kalorimeters möglichst klein zu erhalten, wird die Einrichtung so getroffen, daß sich das Kalorimeter nur sehr wenig erwärmt. Bei einem für wissenschaftliche Zwecke bestimmten Apparate dient zur Messung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters ein in $\frac{1}{100}$ Grade geteil-

Digitized by Google

tes Quecksilberthermometer, dessen Skala nicht mehr als 2 Grade umfaßt.

Als Körper, dessen Wärmeabgabe im Kalorimeter gemessen werden soll, — also als thermometrische Substanz — benützte man anfangs einen Eisenzylinder. Das war jedoch keine glückliche Wahl, weil sich dieses Metall einerseits leicht oxydiert, und weil anderseits die bei seiner Abkühlung abgegebene Wärmemenge keine stetige Funktion der Temperatur darstellt[1]). Wählt man nämlich die abgegebene Wärme und die Temperatur als Koordinaten, so erhält man eine Kurve, die zwei Ausbauchungen zeigt, welche den allotropen Zustandsänderungen des Eisens[2]) entsprechen; demzufolge mußten die berechneten Temperaturen mit Fehlern behaftet sein.

In Laboratorien verwendet man daher Platinkörper und ein in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Quecksilberthermometer[3]), in der Industrie hingegen einen Nickelzylinder, weil das Erwärmungsgesetz dieses Metalles ein sehr regelmäßiges ist, und ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Quecksilberthermometer, dessen Skala dann auch einen größeren Umfang besitzen kann, weil man eine für praktische Zwecke genügende Genauigkeit erhält, wenn die Kalorimetertemperatur bis um etwa 5° C steigt. Der Nickelzylinder wird in eine kleine Röhre aus feuerfestem Material gebracht, in deren Öffnung ein Eisengriff eingesteckt werden kann. Wenn die Röhre mit dem Zylinder eine Viertelstunde lang in dem Ofen verweilte, dessen Temperatur gemessen werden soll, kann man sicher sein, daß letztere die Temperatur des Ofens angenommen hat (daß Temperaturgleichgewicht eingetreten ist). Man nimmt nun die Röhre aus dem Ofen, entleert sie in das Kalorimeter, rührt das Kalorimeterwasser durch, und liest die Temperatursteigerung ab.

Folgende, von der Compagnie Parisienne du Gaz ausgeführten Versuche zeigen die Regelmäßigkeit des Erwärmungsgesetzes für Nickel*):

$$t \,.\, c_0^{\,t} = 50{\cdot}5,\ 63{\cdot}5,\ 89{\cdot}5,\ 103,\ 117{\cdot}5,\ 134,\ 150,\ 166.$$
$$t = 400^0,\ 500^0,\ 700^0,\ 800^0,\ 900^0,\ 1000,\ 1100,\ 1200^0.$$

[1]) Siehe die spez. Wärme des Eisens nach den Bestimmungen von Pionchon (Jüptner's Lehrb. der phys. Chemie, I, p. 52).

[2]) l. c. p. 136.

[3]) Die spezifische Wärme des Platins beträgt nach Violle zwischen 0° und 1200° C $0{\cdot}0317 + 0{\cdot}000\,006\ t$.

*) Pionchon fand für die wahre spezifische Wärme des Nickels zwischen 0° und 23° C:

$$c_t = 0{\cdot}108\,36 + 0{\cdot}000\,044\,66\ t,$$

zwischen 230° und 400° C:

Digitized by Google

Ferner mögen noch folgende von Violle ermittelte Schmelztemperaturen mitgeteilt sein (die neuesten Bestimmungen von Holborn und Day sind zum Vergleiche daneben gestellt).

Metall	Violle	Holborn und Day
Silber	954°	961·5°
Gold	1045	1064
Kupfer	1055	1065
Palladium	1500	1500
Platin	1779	1780

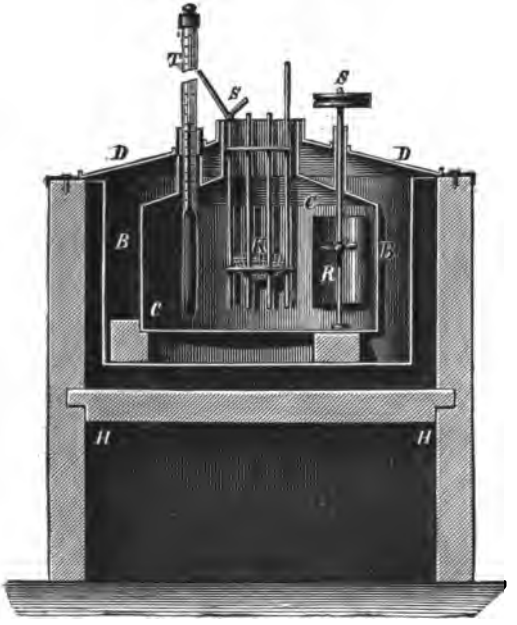


Fig. 7.
(Nach Jüptner: Die Untersuchung von Feuerungsanlagen.)

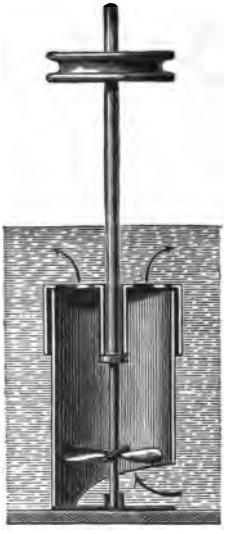


Fig. 8.
(Nach Jüptner: Die Untersuchung von Feuerungsanlagen.)

$c_t = 0{\cdot}183\,493 + 0{\cdot}000\,564\,t + 0{\cdot}000\,001\,399\,998\,t^2$,

zwischen 400° und 1050° C:

$c_t = 0{\cdot}099 + 0{\cdot}000\,061\,75\,t$.

Die Zustandsänderung zwischen 230° und 400° ist nach Pionchon mit einer Wärmeabsorption von 4·64 Cal. verbunden.

Da der Nickelzylinder im Kalorimeter stets auf eine nicht allzuweit von 0° abweichende Temperatur abgekühlt und mittels des Kalorimeters kaum Temperaturen unter 400° C gemessen werden, beeinträchtigen diese Abweichungen der spezifischen Wärme des Nickels unter 400° seine Brauchbarkeit als thermometrische Substanz nicht.

Digitized by Google

Von den für praktische Zwecke konstruierten Pyro-Kalorimetern sollen hier nur einige wenige angeführt werden.

Das neueste Weinhold'sche Pyrometer zur Bestimmung höherer Temperaturen ist in Fig. 7 abgebildet. Das eigentliche Kalorimetergefäß CC besteht aus dünnem Messingblech. Es faßt etwa 1 *kg* Wasser und ist unten zylindrisch, oben konisch geformt. Das Verhältnis von Höhe zum Durchmesser ist so gewählt, daß die Oberfläche möglichst klein wird, um den Verlust oder die Zufuhr von Wärme durch Strahlung und Leitung tunlichst zu verringern. Ein zylindrisches Gefäß von blankem Weißblech, BB, mit losem konischen Deckel, DD, umgibt in einem Abstande von etwa 1 *cm* das Kalorimetergefäß, das durch drei passend geschnittene, in BB eingekittete Korkstücke getragen wird. BB ist in dem hölzernen Kasten HH befestigt. Da Holz und stagnierende Luft die Wärme sehr schlecht leiten und blankes Metall die Wärmestrahlung abhält, ist auf solche Weise eine recht vollkommene Wärmeisolation erzielt. Von den drei zylindrischen Hälsen des Kalorimetergefäßes dient der mittlere zum Einwerfen der in drei aufeinander senkrechten Richtungen durchbohrten Metallkugel. In den kürzesten wird das Thermometer T mittels eines durchbohrten Korkes dicht eingesetzt; durch den ganz engen geht die Achse des Rührers R. Dieser besteht (Fig. 8) aus einem Rädchen mit sechs schief stehenden Flügeln, welches in einer oben und unten offenen, ganz dünnwandigen Messingröhre läuft. Die Achse desselben ist oben vierkantig, damit man eine Schnurrolle S aufstecken kann. Durch eine Schnur, die über drei Führungsrollen und ein außen am Holzkasten befestigtes Kurbelrad läuft, kann man R in rasche Drehung versetzen. Die hiedurch bewirkte lebhafte Zirkulation des Wassers befördert die Ausgleichung der Temperatur im Kalorimeter. Das Thermometer T hat eine in $\frac{1}{10}$ Grade geteilte Skala, an der noch $\frac{1}{100}$ Grade geschätzt werden können. Das dünne zylindrische Quecksilbergefäß desselben (50 bis 60 *mm* lang) nimmt fast die ganze Höhe des Kalorimeters ein. Zur Aufnahme der heißen Metallkugel dient der in Fig. 9 abgebildete, aus starkem Messingdraht bestehende Korb K. Der um ein Scharnier drehbare Deckel

Fig. 9.
(Aus Jüptner: Die Untersuchung der Feuerungsanlagen.)

Digitized by Google

desselben ist mit einem rechtwinkelig nach unten angesetzten Stift versehen: Senkt man den Korb mit aufgeklapptem Deckel in den Hals des Kalorimeters ein, so bleibt der Deckel — und mit ihm der Drahtkorb — am Rande des Halses hängen. Läßt man nun eine Kugel in den Hals fallen, so schlägt diese auf den Stift und schließt hiedurch den Deckel. Infolge dessen fällt der Korb mit der Kugel auf den Boden des Kalorimeters, so daß schließlich der Deckel beinahe die Oberfläche des Wassers berührt, das vor dem Einbringen des Korbes und der Kugel bis zum unteren Rande des Halses reichen soll. Um immer die richtige Menge Wasser im Kalorimeter zu haben, benützt man eine Pipette, welche in eine Scheibe von Metall, Holz oder Kork so eingekittet ist, daß der nach unten vorstehende Teil derselben gerade die Länge des Kalorimeterhalses besitzt. Man gießt zuerst so viel Wasser ein, daß dasselbe einige Millimeter hoch im Halse steht, legt dann die Scheibe der Pipette auf den Rand des Halses, und saugt das überschüssige Wasser ab.

Wenn man die heiße Kugel in das Kalorimeter wirft, so wird nicht allein das in demselben befindliche Wasser, sondern auch das Kalorimetergefäß erwärmt. Will man also die vom Instrumente aufgenommene Wärmemenge bestimmen, so muß man auch die vom Gefäße aufgenommene Wärmemenge berücksichtigen. Dies geschieht am einfachsten, indem man ermittelt, welche Wassermenge erforderlich wäre, um dieselbe Wärmemenge aufzunehmen, wie das Kalorimeter, d. h. indem man den Wasserwert des Kalorimeters bestimmt. Zu diesem Zwecke wird das messingene Kalorimetergefäß mit der Rührvorrichtung und dem Korbe K (aber ohne die Schnurrolle S und das Thermometer T nebst Kork) in trockenem Zustande gewogen. Das gefundene Gewicht multipliziert mit der spezifischen Wärme des Messings (0·095) gibt den Wasserwert des leeren Kalorimeters. Der Wasserwert des Thermometers ist nicht leicht zu ermitteln, aber so gering, daß man ihn ohne Schaden vernachlässigen kann. Nach dem Einsetzen des Thermometers mit dem Korke wird zum zweiten, nach der Füllung mit kühlem Wasser zum dritten Male gewogen. Der Unterschied des bei der zweiten und dritten Wägung gefundenen Gewichtes gibt den Wassergehalt des Kalorimeters. Der Wasserwert des gefüllten Kalorimeters ist die Summe dieses Wassergehaltes und des Wasserwertes des leeren Kalorimeters. Wiegt z. B. das leere Kalorimeter ohne Thermometer 210 *g*, mit Thermometer 263 *g*, mit Wasser aber 1240 *g*, so ist

der Wasserwert des leeren Kalorimeters $= 210 \times 0{\cdot}095 = 19{\cdot}95\,g$,
der Wassergehalt des Kalorimeters $= 1240 - 236 = 1004{\cdot}00\,g$,
der Wasserwert d. gefüllten Kalorimeters $= 1004 + 19{\cdot}95 = 1023{\cdot}95\,g$.

Digitized by Google

Vorteilhafter bestimmt man den Wasserwert des leeren Kalorimeters, indem man das Instrument mit einer gewogenen Wassermenge beschickt, dann eine Probekugel von bestimmter Temperatur (z. B. 100° C) einwirft, und die Temperaturerhöhung mißt. Dividiert man nun die bekannte Wärmeabgabe der Kugel durch die Temperaturerhöhung und zieht hievon das Gewicht des Kalorimeters ab, so erhält man den Wasserwert des trockenen Instrumentes.

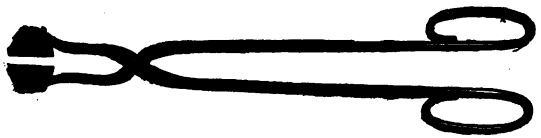


Fig 10.
(Aus Jüptner: Die Untersuchung der Feuerungsanlagen.)

Fig. 11.
(Aus Jüptner: Die Untersuchung der Feuerungsanlagen.)

Die angewendeten Kugeln haben ein Gewicht von 60 bis 80 *g*. Zur Einführung derselben in den heißen Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll, dient eine aus starkem Eisendraht oder Stabeisen hergestellte Zange mit halbkugeligen Schalen (Fig. 10) oder ein an einem langen Stiele befestigter Löffel mit Deckel (Fig. 11). Das Gewicht der Kugel muß vor dem Gebrauche ermittelt werden. Bei der angegebenen Größe derselben genügt eine Wägung bis auf Dezigramme.

Zum Gebrauche wird das Kalorimeter mit frischem Wasser gefüllt, der Drahtkorb eingehängt, und unmittelbar vor dem Einbringen der Kugel der Rührapparat so lange in Bewegung gesetzt, bis das Thermometer fest steht und nun die Temperatur (Anfangstemperatur des Kalorimeters) abgelesen. Beim Einbringen der Kugel ist darauf zu achten, daß das Thermometer und die Schnur der Rührvorrichtung nicht verletzt wird. Unmittelbar nach dem Einwerfen der Kugel handhabt man die Rührvorrichtung so lange, bis das Thermometer stationär geworden, worauf die Temperatur (Endtemperatur) wieder abgelesen wird.

Der Unterschied zwischen Anfangs- und End-Temperatur multipliziert mit dem in Kilogrammen ausgedrückten Wasserwert des gefüllten Kalorimeters gibt die von der Kugel an das Kalorimeter abgegebene Wärmemenge in Kalorieen. Hieraus berechnet sich

Digitized by Google

die von 1 *kg* der Kugel abgegebene Wärmemenge, und ein Vergleich dieser Zahl mit einer Tabelle, in welcher diese Wärmeabgabe (c. t) aus der spezifischen Wärme des Metalles berechnet ist, gibt die gesuchte Temperatur.*)

Weit einfacher in seiner Konstruktion ist das Kalorimeter von Dr. Ferdinand Fischer (Fig. 12). Der 50 *mm* weite Zylinder A aus dünnem Kupferblech hängt in der Holzbüchse B. Der Raum zwischen Holzbüchse und Blechgefäß ist mit langfaserigem Asbest oder Glaswolle gefüllt. Der Apparat wird durch eine dünne Messing- oder Kupferplatte geschlossen, die eine größere Öffnung d von 20 *mm* Durchmesser für den Rührer c und zum Einwerfen des Metallzylinders, sowie eine kleine Öffnung für das Thermometer b hat. Das Normalthermometer von Geißler in Bonn mit sehr kleinem Quecksilbergefäß für 0° bis 50° C ist in $\frac{1}{10}$ Grade geteilt, so daß man noch $\frac{1}{100}$ Grade schätzen kann; es wird durch den Bügel a von dünnem Kupferblech vor dem Zerbrechen durch den Rührer geschützt. Der Rührer besteht aus einer runden Kupferscheibe, welche an einen starken Kupferdraht gelötet ist. Derselbe ist oben in einen Glasstab eingeschmolzen, der als Handgriff dient. Wiegt beispielsweise das Kupfergefäß 35·905 *g*, der Rührer ohne Glasstab 6·445 *g*, so ist der Wasserwert des Kalorimeters = 0·094 (35·905 + 6·445) = = 3·98 *g* und mit dem Thermometer 4 *g*. Wiegt ferner das Kalorimeterwasser 246 *g*, so ist der Wasserwert des gefüllten Kalorimeters = 250 *g*.

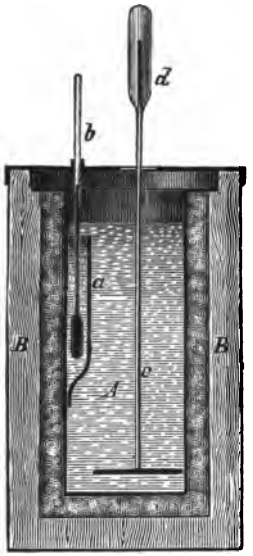


Fig. 12.
(Nach Jüptner: Die Untersuchung der Feuerungsanlagen.)

Zur Messung der Temperatur benützt man doppelt durchbohrte Zylinder aus Platin, Schmiedeisen oder Nickel. In ersterem Falle, d. i. bei Platinzylindern von 20 *g* Gewicht, füllt man so viel Wasser ein, daß der Gesamtwasserwert etwa 125 *g* beträgt, andernfalls macht man denselben doppelt so groß. Die Zylinder werden in ähnlicher Weise wie früher der zu messenden Temperatur ausgesetzt, zum Kalorimeter gebracht und durch die Deckelöffnung d desselben eingeworfen. Der Zylinder fällt auf die Platte des Rührers,

*) Für genauere Messungen müßte noch eine Korrektur wegen des Strahlungsverlustes angebracht werden, was jedoch für die gewöhnlichen Zwecke der Praxis entfallen kann.

Digitized by Google

und nun wird durch Heben und Senken des letzteren eine gleichmäßige Erwärmung des Kalorimeterwassers erzielt, so daß nach etwa einer Minute das Thermometer bereits die Endtemperatur anzeigt.

Korrekturen wegen Verdampfung des Wassers oder Wärmeübertragung durch Leitung und Strahlung, werden nicht ausgeführt, da die Verdunstung verschwindend klein, die Isolierung des Kalorimeters aber sehr vollkommen ist. Erreicht das Kalorimeterwasser eine Temperatur von etwa 40°, so muß es gewechselt werden. Die Temperaturberechnung erfolgt wie früher.

Eines der einfachsten und ältesten, aber auch verbreitetsten dieser Instrumente ist das Wasserpyrometer von C. W. Siemens (Fig. 13). Es besteht aus dem Kupfergefäße A, das 568 cm^3 Wasser faßt. Zur Verringerung von Strahlungsverlusten steckt dasselbe in zwei Hüllgefäßen, deren eines mit Filz gefüllt ist, während das andere leer ist. Das Quecksilberthermometer b ist durch eine siebartig durchlochte Metallhülse geschützt und besitzt außer der gewöhnlichen Teilung noch eine noniusartig verschiebbare Messingskala c, welche — ohne jede Berechnung — die unmittelbare Ablesung der gesuchten Temperatur gestattet. Nach Füllen des Kalorimeters mit Wasser stellt man den Nullpunkt der Pyrometerskala auf den vom Quecksilberthermometer angezeigten Temperaturgrad des Wassers ein. Nun wird ein durchbohrter Kupferzylinder von bestimmter Wärmekapazität der zu messenden Temperatur ausgesetzt und nach etwa 10 bis 15 Minuten unter möglichster Vermeidung von Abkühlung in das Kalorimeterwasser geworfen. Man erhält die gesuchte Temperatur, indem man zu der an der Pyrometerskala c abgelesenen die Temperatur des Kalorimeterwassers addiert. Die Behandlung des Instrumentes ist also — natürlich auf Kosten der Genauigkeit — die denkbar einfachste.

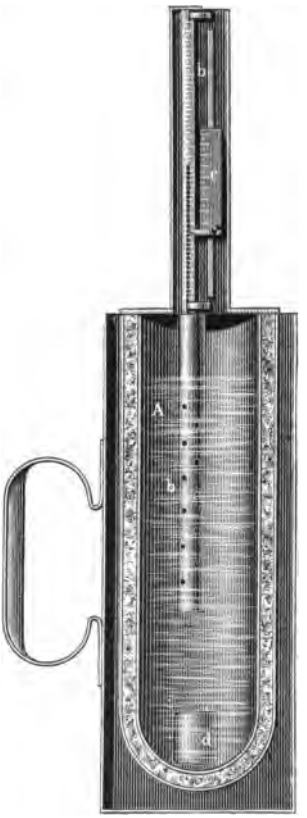


Fig. 13.
(Nach Muspratt.)

Digitized by Google

Zur Berechnung der Temperaturen können die folgenden Angaben der Wärmekapazitäten von Platin, Eisen und Nickel zwischen 0^0 und t^0 dienen:

t^0 C	Platin nach Violle	Eisen				Nickel	
		Post	Pionchon	Euchênne	aus der mittleren spezifischen Wärme gerechnet	Pionchon	Euchênne
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
100	3·23	10·8	11·0	11·0	10·8	11·0	12·0
200	6·58	22·0	22·5	23·0	21·5	22·5	24·0
300	9·75	35·0	36·5	37·0	32·5	42·0	37·0
400	13·64	39·5	41·5	42·0	43·0	52·0	50·0
500	17·35	67·5	68·6	69·5	54·0	65·5	63·5
600	21·18	86·0	87·5	84·0	65·0	78·5	75·0
700	25·13	108·0	111·5	106·0	76·0	92·5	90·0
800	29·20	132·0	137·0	131·0	87·0	107·0	103·0
900	33·39	157·0	157·5	151·5	98·0	123·0	117·5
1000	37·7	187·5	179·0	173·0	109·0	138·5	134·0
1100	42·13	—	—	—	—	—	150·0
1200	46·65	—	—	—	—	—	166·0
1300	51·35	—	—	—	—	—	—
1400	56·14	—	—	—	—	—	—
1500	61·05	—	—	—	—	—	—
1600	66·08	—	—	—	—	—	—
1700	71·23	—	—	—	—	—	—
1800	76·50	—	—	—	—	—	—

III. Kapitel.

Pyrometrie (Schluß).

8. Optische Methoden der Temperaturmessung.

Die hieher gehörigen Instrumente beruhen auf dem Zusammenhange zwischen Temperatur und Lichtemissionsvermögen heißer Körper.

a) Wenn man einen Körper allmählich erhitzt, so beginnt er von einer gewissen Temperatur an Lichtstrahlen auszusenden, deren Helligkeit mit steigender Temperatur wächst. Gleichzeitig ändert sich auch die Farbe des ausgestrahlten Lichtes. Bei vielen Industriezweigen kann man bei einiger Übung und Geschicklichkeit die ungefähre Ofentemperatur ohne jedes Instrument nach der

Digitized by Google

Helligkeit und der Farbenabstufung der glühenden Wände und der erhitzten Stoffe mit freiem Auge abschätzen.

Die ältesten Angaben über die Temperatur dieser sogenannten „Glühfarben" rühren von Pouillet*) her. Sie mögen deshalb hier angeführt werden, weil sich noch viele ältere Angaben hierauf beziehen.

Maunsel White und F. W. Taylor haben**) die Temperatur der Glühfarben mittels des Le Chatelier-Pyrometers genau bestimmt; ebenso Howe. Die folgende Tabelle enthält die Angaben dieser Forscher.

Pouillet		Howe		White und Taylor	
Glühfarbe	°C	Glühfarbe	°C	Glühfarbe	°C
—	—	erstes sichtbares Rot i. Dunkeln	470	—	—
		erstes sichtbares Rot bei Tageslicht	475	—	—
beginnendes Glühen	525				
dunkle Rotglut	700	dunkelrot	550 bis 625	dunkelrot oder blutrot	566
beginnendes Kirschrot	800			dunkel Kirschrot	635
Kirschrot	900	voll Kirschrot	700	Kirschrot, völlige Rotglut	746
hell Kirschrot	1000	helle Rotglut	850	hell Kirschrot, hell Rot	843
dunkle Gelbglut	1100	—	—	Orange	899
helle Gelbglut	1200	volle Gelbglut	950 bis 1000	hell Orange	941
				Gelb	996
		hellgelb	1050	hellgelb	1079
Weißglut	1300	Weißglut	1150	Weißglut	1205
helle Weißglut	1400	—	—	—	—
blendende Weißglut	1500 bis 1600	—	—	—	—
		—	—	—	—

Die äußersten Strahlen des Spektrums charakterisieren die Änderungen von Helligkeit und Farbe sehr gut; aber die mittleren gelben Strahlen sind heller, und verdecken daher alle übrigen. Es lag somit der Versuch nahe, diese letzteren durch blaues Kobaltglas zu absorbieren. Betrachtet man jedoch einen glühenden Körper durch ein solches Glas, so erscheint er bei relativ niederen Temperaturen sehr rot, bei sehr hohen Temperaturen hingegen blau, und man erhält daher auf diese Weise weniger verläßliche Schätzungen, als wenn man sich nur des freien Auges bediente.

b) Lunette pyrométrique von Mesuré und Nouël. (Fig. 14, 15) ist von E. Ducretet in Paris erhältlich.

*) Compt. Rend, 3, p, 784 (1836).

**) The Metallographist, 1900, p. 41—48.

Digitized by Google

Die direkte Beobachtung der Glühfarben bietet gewisse Schwierigkeiten, da es hiebei auf persönliche Eignung und augenblickliche Disposition der Beobachtung ankommt. Das Auge kann die Farbenabstufungen nie mit absoluter Genauigkeit bestimmen, weil es dieselben nur auf Grund einer Vergleichung zu beurteilen vermag. Leicht kann in einem dunklen Hüttenraume die tiefe Rotglut eines schmelzenden Metalles für hellrot, und umgekehrt in einem lichten Raume hellrot für dunkelrot angesehen werden, kurz das Resultat derartiger Beobachtungen kann je nach dem Beobachter, nach der Beobachtungszeit und der Beleuchtung variieren.

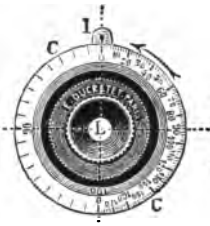


Fig. 14.

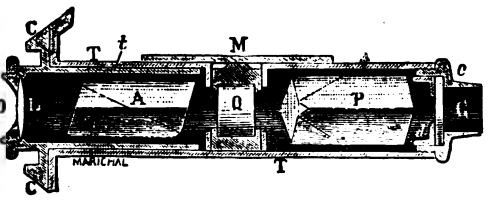


Fig. 15.

(Nach Jüptner: Fortschritte im Eisenhütten-Laboratorium.)

Diesem Übelstande soll das pyrometrische Sehrohr von Mesuré und Nouël abhelfen, indem es die Temperatur eines Körpers durch einfache Beobachtung, wobei auch die Glühfarbe genauer erkannt werden kann, zu bestimmen erlaubt.

Der auf den Erscheinungen der Zirkularpolarisation beruhende Apparat besteht im wesentlichen aus zwei Nicol'schen Prismen, dem Polarisator P und dem Analysator A. Zwischen diesen beiden Prismen befindet sich eine senkrecht zur Hauptachse geschnittene Quarzscheibe von 11 *mm* Dicke, Q. Bei der Nullstellung des Instrumentes stehen die Einfallsebenen der beiden Nicols senkrecht aufeinander. Um sich von der Richtigkeit dieser Stellung überzeugen zu können, läßt sich die Hülse M leicht abnehmen, worauf die Quarzplatte entfernt werden kann. Dem Okulare L steht am anderen Ende des Rohres das Objektiv G gegenüber, das aus einem Planglase oder aus einer gut polierten Zerstreuungslinse besteht.

Sieht man mittels des Apparates gegen eine Lichtquelle, so treten folgende Erscheinungen ein. Hat das Licht den Nicol P passiert, so ist es polarisiert. Wäre keine Quarzplatte vorhanden, sondern würde sich unmittelbar der zweite (zum ersten senkrecht gestellte) Nicol anschließen, so würde dieses polarisierte Licht an der Schnittfläche des Nicol reflektiert werden, das Gesichtsfeld würde also dunkel erscheinen. Die Quarzplatte bewirkt nun eine

Digitized by Google

Drehung der Polarisationsebene, die nach dem Biot'schen Gesetze der Dicke der Quarzplatte proportional und annähernd im umgekehrten Verhältnisse zur Wellenlänge der Lichtstrahlen steht*) Hiedurch werden einzelne Farben des Spektrums durch Interferenz zum Verlöschen gebracht und man wird daher im Apparate eine Mischfarbe erblicken, die von der Temperatur der Lichtquelle abhängen wird. Dreht man nun den Analysator, so wird sich diese Mischfarbe ändern, und wenn man das Instrument stets auf denselben Farbenton einstellt, wird man aus der Drehung des Polarisators auf die Temperatur des Körpers schließen können, dessen Lichtemission beobachtet wird. Zu diesem Zwecke ist bei unserem Instrumente der Analysator im Innern des Rohres drehbar. Um den Drehungswinkel zu messen, besitzt das Instrument eine fixe Marke I und eine mit dem Okular und dem Analysator drehbare Gradeinteilung. Beobachtet man einen glühenden Körper, so wird man, da die Wellenlängen des von ihm ausgesendeten Lichtes je nach seiner Temperatur verschieden sind, bei langsamer Drehung des Analysators bestimmte, aber je nach der Temperatur des glühenden Körpers verschiedene Farben erblicken. Dem Übergange von einer Farbe zur anderen wird ein bestimmter Drehungswinkel entsprechen, der je nach der Temperatur des glühenden Körpers variieren wird.

Man gelangt hiebei zu einer Drehstellung, bei welcher die Farbe durch eine weitere, äußerst geringe Drehung des Analysators rasch von blau in Rot übergeht. Zwischen diesen beiden Farben gewahrt man einen nur aus den äußersten Strahlen des Spektrums gebildeten purpurvioletten Farbenton**), welcher als charakteristisch für die Messung der Drehung dienen kann. (Zwischen Grün und Rot liegt eine andere, zitrongelbe Übergangsfarbe, die gleichfalls zu diesem Zwecke benützbar ist.) Die Stellung des Zeigers I auf dem Gradbogen C gibt dann den Drehungswinkel, aus welchem die Temperatur abgeleitet wird.

Zur Bestimmung der Temperaturskala dienen die Pouillet'schen Angaben für die Glühtemperaturen und der Schmelzpunkt von Silber (954°C) und Platin (1775°C) nach Violle.

Glühfarbe	Drehungswinkel	Temperaturangabe
beginnende Kirschrotglut	33°	800° C
Kirschrotglut	40°	900° „
helle Kirschrotglut	46°	1000° „

*) Nach Stefan ist der Drehungswinkel φ einer 1 *mm* dicken Quarzplatte für Licht von der Wellenlänge λ

$$\varphi = -1{\cdot}753 + \frac{8{\cdot}1624}{\lambda^2 . 10^8}$$

**) „Übergangsfarbe" oder „sensible Farbe" genannnt; in derselben fehlt das Gelb gänzlich.

Digitized by Google

Glühfarbe	Drehungswinkel	Temperaturangabe
orangegelb	52°	1100° C
gelb	57°	1200° „
hellgelb	62°	1300° „
helle Weißglut	66°	1400° „
blendende Weißglut	69°	1500° „
„ „	71—72°	1600° „
„ „	73—74°	1700° „
Sonnenlicht	84°	8000° „ (?)

Einige mit diesem Instrumente angestellte Temperaturmessungen mögen hier mitgeteilt werden:

α) Messungen des Verfassers:

Bessemerstahl in der Pfanne	Winkel = 59°,	T = 1260° C
Martinofen, leer	„ = 61·75°,	„ = 1290° „
„ nach Einsatz des obigen Bessemerstahles	„ = 59·5°,	„ = 1275° „
„ Mitte der Charge	„ = 58·5°,	„ = 1245° „
„ gegen Ende der Charge	„ = 63·5°,	„ = 1340° „
Glühofen	„ = 50·5°,	„ = 1050° „

β) Messungen von J. Weiler (Journ. Iron Steel Inst. 1892, I).

Temperatur im kleinen Bessemerkonverter während des

Blasens	T = 1330° C
„ am Ende	„ = 1580° „
„ der Schlacke des 6 t-Konverters	„ = 1580° „
„ des Stahles in der Pfanne	„ = 1640° „
„ des Stahles in der Coquille	„ = 1580° „
vorgewärmter Block	„ = 1200° „
Block unter dem Hammer	„ = 1080° „

Hochofen bei Graueisenerzeugung:

Anfang der Schmelzzone	„ = 1400° „
Stahltiegelofen	„ = 1600° „
Ziegelofen	„ = 1100° „
Glühfarben: Rothitze	„ = 525° „
„ Kirschrot	„ = 800° „
„ Orangerot	„ = 1100° „
„ Weißhitze	„ = 1300° „
„ blendende Weißhitze	„ = 1500° „

γ) Messungen von Le Chatelier:

Sonne	Winkel = 84—86°,	T = 8000° C
Gasflamme	„ = 65—70°,	„ = 1680° „
rotglühendes Platin	„ = 40—45°,	„ = 800° „

Digitized by Google

Vorteilhaft ist es, um Seitenlicht abzuhalten, vor dem Objektiv ein Schutzrohr anzubringen. Hat man niedere Temperaturen zu bestimmen, so ist eine Sammellinse vorzuschalten.

c) Man kann die Temperatur auch durch das Verhältnis der Intensitäten zweier bestimmter Strahlengattungen (z. B. rot und grün), die von dem erhitzten Körper ausgesandt werden, ableiten. Die folgende Tabelle gibt den Unterschied der Emission von roten, grünen und blauen Strahlen verschiedener Körper im Vergleiche zu einem schwarzen Körper:

		Rot	Grün	Blau
Magnesia bei . . .	1300°	0·10	0·15	0·20
„ „ . . .	1550°	0·30	0·35	0·40
Kalk „ . . .	1200°	0·05	0·10	0·10
„ „ . . .	1700°	0·60	0·40	0·60
Chromoxyd „ . . .	1200°	1·00	1·00	1·00
„ „ . . .	1700°	1·00	1·40	0·30
Thoroxyd „ . . .	1200°	0·50	0·50	0·70
„ „ . . .	1760°	0·60	0·50	0·35
Ceroxyd „ . . .	1200°	0·8	1·00	1·0
„ „ . . .	1700°	0·9	0·90	0·85
Auer-Mischung bei	1200°	0·25	0·40	1·0
„ „	1700°	0·50	0·80	1·0

Hierauf hat Crova ein Pyrometer gegründet, doch erfordert diese Methode große Genauigkeit bei der photometrischen Messung.

d) Ebenso gut kann man aber auch die Intensität eines einzigen Strahles von bestimmter Wellenlänge als Maß der Temperatur heranziehen. Zwar könnte man auf den ersten Blick glauben, daß diese Lichtintensität vom Emissionsvermögen des glühenden Körpers abhängen werde, das ja, nach den vorstehenden Zahlen recht verschieden ist. In Wirklichkeit wird jedoch bei den meisten Körpern das einer verschiedenen Erhitzung entsprechende Emissionsvermögen in dem Ofen durch das Reflexionsvermögen, das sich in entgegengesetztem Sinne ändert, wie ersteres, ausgeglichen. Überdies variiert das Emissionsvermögen der bei den meisten Industrien in Verwendung kommenden Körper nicht bedeutend.

Auf diesem Prinzipe basiert das optische Pyrometer von Cornu-Le Chatelier (Fig. 16). Zur Messung dient ein Rohr, durch welches man direkt auf den glühenden Körper sieht. Ein aus einer Glasplatte mit parallelen Flächen (aber ohne Beleg) gebildeter Spiegel wirft das Bild einer kleinen Flamme auf das Okular. Ein vor dem Okulare befindliches rotes Glas erlaubt nur ganz bestimmte Strahlen zu beobachten. Vor das Objektiv können absorbierende Gläser geschaltet werden, welche nur $\frac{1}{2}\frac{1}{5}$ des auf-

Digitized by Google

fallenden Lichtes passieren lassen. Überdies ist zwischen diesen Gläsern und dem Objektive noch ein Katzenauge (Fig. 17) angebracht, durch welches das Licht beliebig abgeschwächt werden kann. Die Beobachtung erfolgt nun in der Weise, daß man das

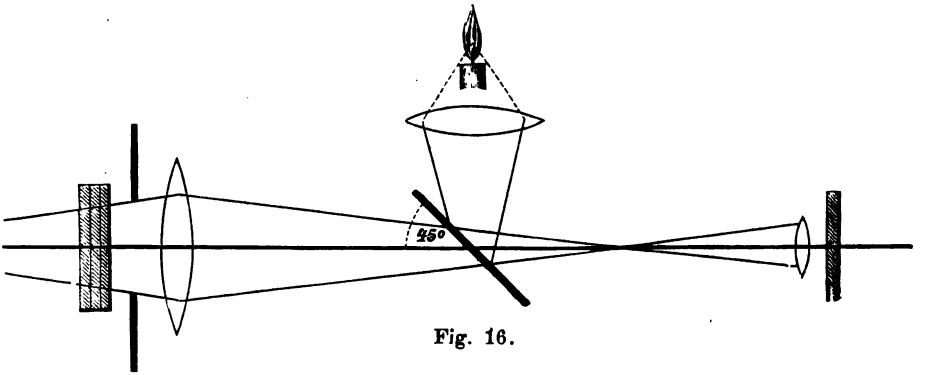


Fig. 16.

rote Licht, das vom glühenden Körper, dessen Temperatur bestimmt werden soll, mittels der vorgeschalteten Blendgläser und des Katzenauges so lange abschwächt, bis seine Helligkeit jener der Vergleichslampe gleich geworden. Der Apparat wird durch direkten Vergleich mit einem Luftthermometer graduiert. Es wurden in dieser Weise folgende Lichtstärken (rotes Licht, $\lambda = 659$) gemessen:

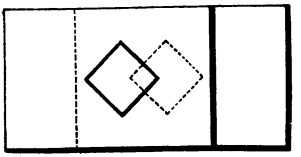


Fig. 17.

rotglühende Kohle (600°)	0·0001
schmelzendes Silber (950°)	0·015
Stearinkerze, Gasbrenner, Amylacetatlampe	1
Pigeon-Lampe	1·1
Argandbrenner mit Glas	1·9
Auerbrenner	2·05
schmelzendes Fe_3O_4 (1350°)	2·25
schmelzendes Palladium (1550)	4·8
schmelzendes Platin	15
Inkandeszenzlampe	40
Krater des elektrischen Lichtbogens	10000
Sonnenlicht am Mittag	90000

Auf diese Weise wurde zunächst ein Thermoelement graduiert und mittels diesem die Intensität der Lichtemission von schwarzem Eisenoxyd bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Als Gesetz für die Änderung der Intensität des roten Lichtes mit der Temperatur ergab sich der Ausdruck:

Digitized by Google

$$I = 10^{6{\cdot}7} \cdot T^{-\frac{3210}{T}},$$

worin T die absolute Temperatur bedeutet. Man erhält so für verschiedene Temperaturen folgende Intensitäten in Kerzenstärken:

Intensität	Temperatur in °C	Intensität	Temperatur in °C
0·00008	600	39·0	1800
0·00073	700	60·0	1900
0·0046	800	93·0	2000
0·020	900	1800	3000
0·078	1000	9700	4000
0·24	1100	28000	5000
0·64	1200	56000	6000
1·63	1300	100000	7000
3·35	1400	150000	8000
6·7	1500	224000	9000
12·9	1600	305000	10000
22·4	1700		

Wie man sieht, wächst die Intensität sehr rapid. Macht man daher bei Bestimmung hoher Temperaturen einen Meßfehler um $\frac{1}{10}$ Kerzenstärke, so beträgt der Temperaturfehler höchstens 2—3° C, ist also vollkommen zu vernachläßigen. Die Flamme im Ofen muß bei der Beobachtung möglichst vermieden werden, weil man sonst völlig irrige Temperaturangaben erhalten würde. Die Methode ist zur Messung hoher Temperaturen sehr geeignet, bei niederen aber weniger genau.

Le Chatelier hat mit diesem Instrumente folgende Messungen ausgeführt:

Martinofen	1490°	bis	1580° C
Glasofen	1375°	„	1400° „
Ofen für Hartporzellan			1370° „
Ofen für Hartporzellan, neu			1250° „
Inkandeszenzlampe			1800° „
Elektrischer Lichtbogen			4100° „
Sonnenlicht			7600° „

Hochofen für Bessemerroheisen:

Vor den Formen	1930° C
Roheisen, Beginn des Abstiches	1400° „
Roheisen, Ende des Abstiches	1520° „

Digitized by Google

Bessemerprozeß:

ausfließende Schlacke	1580° C
Stahl beim Ausfließen in die Pfanne . . .	1640° „
Stahl beim Ausfließen in die Coquillen . .	1580° „
Wiedererhitzung des Ingots	1200° „
Ende des Schmiedens	1080° „

Martinofen:

Stahl während des Abstiches, Anfang . .	1580° C
Stahl während des Abstiches, Ende . . .	1420° „
Stahl beim Gießen in die Koquille . . .	1490° „

Féry hat dieses Instrument etwas abgeändert.

Auf demselben Prinzipe basiert das optische Pyrometer von Wanner. Bezeichnet man mit J die Lichtintensität, mit λ seine Wellenlänge, mit T die absolute Temperatur und mit c_1 und c_2 zwei Konstante, so ist nach Wien:

$$J = \frac{c_1}{\lambda^5} . e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$$

Da wir kein absolutes Maß für die Lichtintensität besitzen, können wir dieselbe nur mit einer anderen Lichtquelle vergleichen. Für letztere ist

$$J_0 = \frac{c_1}{\lambda^5} . e^{-\frac{c_2}{\lambda T_0}}$$

und daher:

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}$$

eine Gleichung, die nur mehr eine Konstante enthält. Diese Gleichung gilt strenge genommen nur für absolut schwarze Körper, kann jedoch — wegen der allseitigen Reflexion im Ofeninneren — auch zu Temperaturmessungen im Ofen benützt werden.

Bei der Bestimmung von Flammentemperaturen ist jedoch Vorsicht nötig. Ist die Temperatur der Flamme jener der sie umgebenden Ofenwände gleich, so ist die Methode ohne weiteres verwendbar; sind aber nur glühende Gase vorhanden, die etwa durch Natrium gefärbt sind, so erhält man nur dann richtige Ofentemperaturen, wenn die Flamme die bei der Messung benützten Lichtstrahlen unabsorbiert passieren läßt. Konvertergase sind für rot (jene Farbe, welche beim Wannerpyrometer benützt wird) schon ziemlich undurchsichtig, namentlich, wenn darin viele feste Teile verbrennen. Man wird daher niedrigere Temperaturen erhalten.

In dem Apparate wird das Licht durch ein geradsichtiges Prisma zerlegt und mittels eines schmalen Spaltes alles mit Aus-

Digitized by Google

nahme des der Frauenhofer'schen Linie C entsprechenden Lichtes abgeblendet. Da, wie obige Gleichung lehrt, die Temperaturmessung auf der Vergleichung zweier Lichtquellen basiert, dient als Normallichtquelle eine kleine elektrische Lampe, die vorn am Apparate angebracht ist und deren Licht mittels eines Vergleichsprismas in denselben gelangt, während das vom glühenden Körper, dessen Temperatur gemessen werden soll, ausstrahlende Licht direkt einfällt. Zum Vergleiche der beiden Lichtstärken dienen zwei Nicol'sche Prismen, deren eines (der Analysator) mit dem Okulare gedreht werden kann. Die an einer Kreisteilung ablesbare Drehung dient als Maß der Intensität, während die gesuchte Temperatur in einer Tabelle abgelesen wird. Blickt man durch den Apparat nach einem leuchtenden Gegenstande, so sieht man das Gesichtsfeld in zwei ungleich helle Hälften geteilt. Man dreht dann das Okular so lange, bis beide gleich hell geworden, liest den Drehungswinkel ab und entnimmt die Temperatur aus der Tabelle.

Der ganze Apparat, dessen optische Teile von Franz Schmidt & Haensch in Berlin angefertigt werden, ist etwa 30 *cm* lang, wie ein Fernrohr gestaltet und leicht zu handhaben. Zum Betriebe der vorn angebrachten kleinen elektrischen 6-Voltlampe dienen drei Akkumulatoren. Da nun die Lichtstärke dieser Lampe von der Spannung des Akkumulators abhängt, muß ersterer von Zeit zu Zeit kontrolliert, beziehungsweise justiert werden, wozu eine Amylacetatlampe dient.

Als untere Grenze für die mittels dieses Pyrometers zu messenden Temperaturen gilt (wegen der bei niederen Temperaturen wachsenden Lichtschwäche) 900° C; die obere Grenze kann nach Belieben gewählt werden.

Temperaturmessungen mit dem Wannerpyrometer:

a) Bei Hochöfen:

ausfließende Schlacke (Hörde)	1402° C	1370° C
ausfließendes Roheisen (Hörde)	1317° „	1284° „
Roheisen, beim Abstich aus dem Mischer		1260° „
Roheisen, beim Einfließen in den Konverter		1240° „
Stahl beim Umkippen des Konverters		1460° „
Schlacke beim Umkippen des Konverters		1555° „
ausfließende Schlacke (Ilsede)	1424° C	1372° „
ausfließendes Roheisen (Beginn des Abstiches)	1384° C	1372—1330° „
Roheisen in einer prismatischen Gußform		1230° „
Roheisen beim Erstarren		1012° „
Schlacke aus dem Mischer	1384° C	1330° „

Digitized by Google

Schlacke aus dem Konverter	1230° C
Roheisen aus dem Hochofen (Witkowitz)	1225° „
Stahl aus dem Konverter	1211° „
Eisen aus dem Kupolofen (Osnabrück)	1239° „

b) Thomasprozeß (Temperatur der Konvertergase während einer Charge) 1310, 1381, 1293*), 1472, 1231*), 1310, 1331, 1483[1]), 1472, 1494.

Die Temperatur des Konverters ist weit höher. So wurde die Temperatur der abfließenden Schlacke (3 Minuten nach Abstellen des Gebläses) zu 1700° C gefunden.

c) Verschiedene Messungen:

Zirkon im Sauerstoff-Gasgebläse	2090° C
elektrisches Bogenlicht mit Dochtkohle	3370 bis 3470
elektrisches Bogenlicht mit Retortenkohle	3560 „ 3610

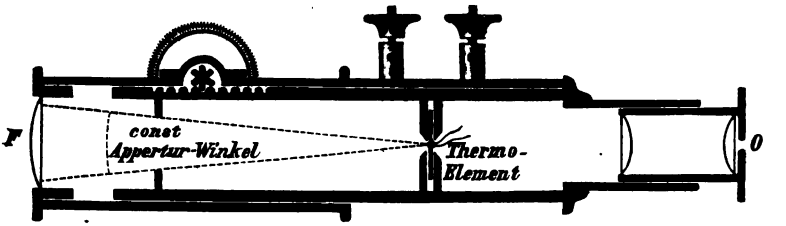


Fig. 18.

Von sonstigen optischen Pyrometern sind die von Holborn-Kurlbaum[2]) und von Morse[3]) zu erwähnen, bei welchen die Intensität der elektrischen Vergleichslampe variiert wird.

Auf der Messung der gesamten Energieausstrahlung eines glühenden Körpers beruht das thermoelektrische Teleskop von Féry[4]). (Fig. 18.)

Für die gesamte Energiestrahlung eines Körpers gilt das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz:

$$E = K(T^4 - T_o^4).$$

In dieser Gleichung ist E die Energie, welche von einem schwarzen Körper von der absoluten Temperatur T^0 auf einen

*) Die mit * bezeichneten Temperaturen fallen mit Schrottzusatz zusammen

[1]) Plötzlicher Schlackenauswurf.

[2]) Sitzber. d. k. Akad. d. W. Berlin, XIII, Juni 1901, Ann. d. Physik, X, p. 225, 1902.

[3]) American Machinist, 1903.

[4]) Compt. Rend. 134, p. 997 (1902), Ann. Chem. Phys. 28, p. 428 (1903). Es wird hergestellt von Ph. Pellin in Paris.

Digitized by Google

Körper von der Temperatur T_0^0 ausgestrahlt wird. K ist eine Konstante. Die Richtigkeit dieses Gesetzes innerhalb weitester Temperaturgrenzen wurde von Lummer, Kurlbaum, Pringsheim, Paschen, u. a. nachgewiesen. Folgende Tabelle gibt die Beobachtungen von Pringsheim und Lummer:

1 Schwarzer Körper	2 Absolute Temperat. beobachtet	3 Reduzierter Ausschlag	4 K 10^{10}	5 Absolute Temperat. berechnet	6 T beob. — T berechnet
Siedetopf . . .	373·1	156	127	374·6	— 1·5°
Salpeterkessel .	492·5	638	124	492·0	+ 0·5
„ .	723·0	3320	124·8	724·3	— 1·3
„ .	745	3810	126·6	749·1	— 4·1
Schamotteofen .	810	5150	121·6	806·5	+ 3·5
„ . .	868	6910	123·3	867·1	+ 0·9
„ . .	1378	44700	124·2	1379	— 1
„ . .	1470	57400	123·1	1468	+ 2
„ . .	1497	60600	120·9	1488	+ 9
„ . .	1535	67800	122·3	1531	+ 4
		Mittel	123·8		

Die in Kolumne 2 angegebenen Temperaturen sind bezogen auf die Temperaturskala von Holborn und Day*), bei welcher die thermoelektromotorische Kraft des Le Chatelier-Elementes (Pt + Platin — Rhodium) an das Stickstoffthermometer angeschlossen ist. Die dritte Kolumne enthält die Strahlungsenergie des schwarzen Körpers bei der beobachteten Temperatur in Gestalt des bolometrisch gemessenen und auf gleiches Maß reduzierten Galvanometerausschlages. Die Bolometertemperatur betrug 290° absolut. Für andere als schwarze Körper zeigen sich Abweichungen, wie folgende Beobachtungen von Lummer und Kurlbaum erkennen lassen. (Siehe die folgenden Seiten.)

Die Strahlungsenergie des Eisenoxydes ist also 4—5mal so groß als jene des polierten Platin, aber noch immer beträchtlich kleiner wie die des schwarzen Körpers. Mit steigender Temperatur wächst aber die Strablung nicht schwarzer Körper schneller als die absolut schwarzer Körper.

Bei dem Féry'schen thermoelektrischen Teleskop (Fig. 18) fällt das Bild der glühenden Fläche, dessen Temperatur gemessen werden soll, auf die Lötstelle eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes, in dessen Stromkreis ein Galvanometer geschaltet ist. Hiedurch wird die Lötstelle erwärmt und so entsteht ein Thermo-

*) Ann. d. Phys. 2, pag. 505 (1900).

Digitized by Google

strom, der im Galvanometer gemessen wird. Die Einstellung des Bildes der glühenden Fläche auf die Lötstelle des Thermoelementes erfolgt mittels des Okulares O. Das Objektiv F ist aus Flußspat hergestellt, weil dieser nur wenig strahlende Energie absorbiert. Anderseits werden aber auch Instrumente mit Glasobjektiven hergestellt.

Absolute Temperatur		$K = \frac{E}{T^4 - T_0^4}$		
T	T_0	Schwarzer Körper	Poliertes Platin	Eisenoxyd
372·8	290·5	108·9	—	—
492	290	109·0	4·23	—
654	290	108·4	5·56	33·1
795	290	109·9	8·14	36·6
1103	290	109·0	12·18	46·9
1481	290	110·7	16·69	64·3
1761	290	—	19·64	—

Um zu zeigen, welche Übereinstimmung zwischen der Beobachtung mittels verschiedener optischer Pyrometer erzielt werden kann, möge folgende Zusammenstellung verschiedener Angaben über die Temperatur des elektrischen Lichtbogens mitgeteilt werden[1]):

Beobachter	Absolute Temperatur	Methode
Le Chatelier . . .	4370	Photometrie; Intensität des roten Lichtes
Violle	3870	Kalorimetrie: spezifische Wärme der Kohle
Wilson & Gray .	3600	Gesamtstrahlung v. Kupferoxyd(empirischeGleichung)
Wanner	3700—3900**)	(je nach der angewendeten Kohle) Photometrie: Wien's Gesetz
Féry	3600—4000	Wellenlänge der Maximalstrahlung (Wien's Gesetz)
Lummer & Pringsheim	3750—4200	dtto.
Féry	3760**)	Gesamtstrahlung: Stefan-Boltzmann'sches Gesetz

[1]) Waidner & Burgess: The temperature of the arc (Phys. Rev. 19, Nr. 4).
**) Temperatur des schwarzen Körpers.

Digitized by Google

Beobachter	Absolute Temperatur	Methode
„	4150 **)	Photometrie: Wien's Gesetz
Waidner & Burgess*)	3690 **)	Holborn-Kurlbaum's Pyrometer (Wien's Gesetz)
„ „ *)	3680 **)	Wannerpyrometer (Wien's Gesetz)
„ „ *)	3720 **)	Le Chatelier-Pyrometer (Wien's Gesetz)

9. Methoden, welche auf der Änderung des elektrischen Leitungswiderstandes beruhen. Man kann die Temperatur auch mittels der Änderung des Leitungswiderstandes einer Platinspirale messen, die man um einen Stab aus feuerfestem Ton wickelt und außen durch ein Tongefäß schützt (Fig. 19). Das Gesetz der Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur ist durch eine Parabel des zweiten Grades gegeben. Dieses zuerst von Siemens angewendete Prinzip wurde von der Praxis bald wieder aufgegeben, weil das Platin durch Silicium, Phosphor und die Reaktionsgase angegriffen wird und sein Leitungswiderstand hiebei große Veränderungen erleiden kann.

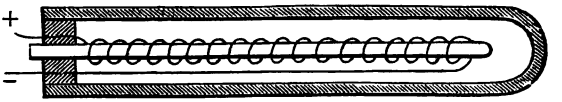


Fig. 19.

Anfangs brachte man die Platinspirale in ein Platinrohr, das aber sehr zerbrechlich und teuer war. Man erkannte jedoch bald, daß ein Porzellanrohr dieselben Dienste leiste. Der Apparat bleibt aber immer noch sehr gebrechlich und wird kaum anderswo als in Laboratorien zu Messungen von großer Genauigkeit verwendet. Fischer teilt folgende Vergleichsmessungen mit:

Pyrometer von			Quecksilberthermometer (Geißler)
Steinle & Hartung (Graphit-Pyrometer)	Siemens (Widerstandspyrometer	Fischer (Kalorimeter)	
358°	361°	—	—
728	612	—	—
700	612	602	—

*) Reiner Graphit gibt eine um nicht mehr als 50° höhere Temperatur.
**) Temperatur des schwarzen Körpers.

Digitized by Google

Pyrometer von			Quecksilberthermometer (Geißler)
Steinle & Hartung (Graphit-Pyrometer)	Siemens (Widerstandspyrometer)	Fischer (Kalorimeter)	
260	266	—	261
101	98	—	99·5
102	100	—	99·8
103	99	—	99·8
103	101	—	99·8
843	751	754	—
910	837	—	—
862	778	761	—
858	751	—	—
848	744	730	—
511	449	440	—
312	308	—	304
294	290	—	287

Auf demselben Prinzipe beruhen die Pyrometer von Hartmann & Braun in Bockheim-Frankfurt a/M, von Callendar, u. A.

Einige mit diesen Instrumenten ausgeführte Messungen mögen mitgeteilt werden:

Zinn, Schmelzpunkt . . .	232°	(Callendar und Griffiths, Heycock und Neville)
Wismut, „ . . .	270°	(Callendar und Griffiths)
Kadmium, „ . . .	322°	„ „ „
Blei, „ . . .	329°	„ „ „
Zink, „ . . .	421°	„ „ „
Zink, „ . . .	419°	(Heycock und Neville)
Magnesium, „ (1% Verunreinigungen)	633°	„ „ „
Antimon, „ . . .	629·5°	„ „ „
Aluminium, „ (99·5% Al)	654·5°	„ „ „
Silber, „ . . .	960·5°	„ „ „
Gold, „ . . .	1062°	„ „ „
Kupfer, „ . . .	1080·5°	„ „ „
K_2SO_4, „ . . .	1084°	„ „ „
„ , Erstarrung . . .	1067°	„ „ „
Na_2SO_4, Schmelzung . .	902°	„ „ „
„ , Erstarrung . . .	883°	„ „ „
Na_2CO_3, Schmelzpunkt . .	850°	„ „ „

10. Thermoelektrisches Pyrometer von H. Le Chatelier.

Das Instrument beruht auf der Messung des Stromes, welchen ein Thermoelement liefert, dessen Lötstelle erwärmt wird. Die Löt-

Digitized by Google

stelle setzt sich unmittelbar mit dem Körper oder Raume, dessen Temperatur gemessen werden soll, in Temperaturgleichgewicht, und man kann — was von großem praktischem Vorteile ist — die Meßinstrumente sehr weit von dem Orte aufstellen, an welchem die Temperaturmessung vorgenommen werden soll.

Von Wichtigkeit ist die Wahl der Metalle, aus welchen das Thermoelement hergestellt wird. Eisen oder Nickel lassen sich hiefür nicht verwenden, weil diese Metalle, wenn man sie an einem Punkte erwärmt, Nebenströme geben. Man benützt gewöhnlich einerseits einen Platindraht, anderseits einen solchen aus Platin und 10% Iridium oder Rhodium.

Zur Messung des Stromes benützt Le Chatelier ein aperiodisches Galvanometer von Deprez d'Arsonval mit Spiegelablesung oder ein nach seinen Angaben von Pellin in Paris ausgeführtes Zeigergalvanometer. Kaiser und Schmidt in Berlin, sowie Siemens und Halske verwenden Zeigergalvanometer.

Nach den Untersuchungen H. Le Chateliers läßt sich der Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Temperaturdifferenz von Lötstelle und freiem Ende für ein aus Platin und Palladium bestehendes Element durch die Gleichung:

$$e = 4{\cdot}3\ (t - t_0) + \frac{7{\cdot}3}{1000}\ (t^2 - t_0^2)$$

ausdrücken. Er fand:

$t - t_0$ =	100°	445°	954°	1060°	1550°
e =	500	2950	10900	12260	24030

Wenn man aber ein Thermoelement benützt, das aus Platin und einer Platinlegierung besteht, so erhält die Gleichung eine ganz andere Gestalt. So ergaben drei verschiedene Beobachtungen:

Barus		Le Chatelier		Holborn und Wien	
Pt — Pt 90 + Ir 10		Pt — Pt 90 + Rh 10		Pt — Pt 90 Rh 10	
t	e	t	e	t	e
300°	2800	100°	550	100°	565
500°	5250	357°	2770	200°	1260
700°	7900	445°	3630	400°	3030
900°	10050	665°	6180	600°	4920
1100°	13800	1060°	10560	800°	6970
		1550°	16100	1000°	9080
		1780°	18200	1200°	11460
				1400°	13860
				1600°	16220

Digitized by Google

Alle diese Beobachtungen lassen sich durch ähnliche Kurven darstellen. Für jene von Le Chatelier gilt:

$$\log e = 1{\cdot}2196 \log t + 0{\cdot}302$$

wobei e in Mikrovolts ausgedrückt ist.

Am besten wird das Instrument durch direkte Beobachtungen geaicht. Hiezu können folgende Angaben dienen:

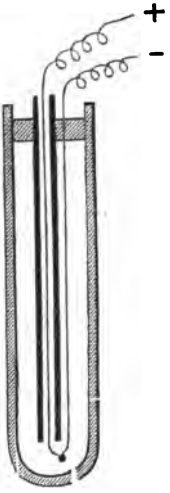


Fig. 20.

Siedepunkt	des	Wassers	100° C
„	von	Naphthalin . . .	218° „
Schmelzpunkt	von	Zink	420° „
Siedepunkt	„	Schwefel . . .	445° „
Schmelzpunkt	„	Aluminium . .	655° „ (667°)
„	„	Kochsalz . . .	800° „
„	„	Natriumsilikat .	883° „
Siedepunkt	„	Zink	930° „
Schmelzpunkt	„	Silber	960° „ (961·5°)
„	„	Gold	1045° „ (1064°)
„	„	Palladium . .	1500° „
„	„	Platin . . .	1780° „

(die eingeklammerten Zahlen sind von Holborn und Wien bestimmt).

Die Siedepunkte von Wasser, Naphthalin und Schwefel werden einfach in der Weise bestimmt, daß man die Körper in einem unten geschlossenen, von einem schlechten Wärmeleiter umgebenen Glasrohre zum Sieden erhitzt und die Lötstelle des Thermoelementes in den Dampf einhängt. Um den Siedepunkt des Zinkes zu erhalten, bringt man das Thermoelement in eine Porzellanröhre (Fig. 20), die man in das geschmolzene Metall einsenkt. Um den Schmelzpunkt des Goldes zu bestimmen, wird das Thermoelement, unter welchem man einige Milligramme Gold anbringt, in einen mit Sand gefüllten Tiegel gebracht (Fig. 21) und über 1000° erhitzt. Hiebei verfolgt man den Gang des Galvanomoters. Wenn das Gold zu schmelzen beginnt, bleibt das Galvanometer stationär bis alles Gold geschmolzen ist, worauf erst die Temperatur wieder regelmäßig weiter steigt.

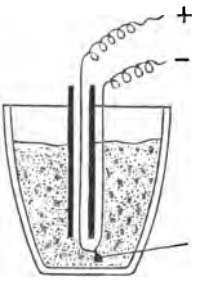


Fig. 21.

Zur Messung der Temperatur von Stahlöfen, etc. wird das Thermoelement, dessen Drähte isoliert sein müssen, um Kurzschluß zu vermeiden, in ein Eisenrohr eingeschlossen. In Porzellanöfen, wo die Temperaturmessungen konstant ausgeführt werden, ist das durch eine Steingutröhre geschützte Thermoelement bleibend im Ofen be-

Digitized by Google

festigt, ohne jedoch ins Ofeninnere zu reichen. Es erhält die Wärme durch eine rund um dasselbe angeordnete ringförmige Vertiefung.

In Deutschland wird das Instrument von W. C. Heraeus in Hanau und von Kaiser und Schmidt in Berlin in der aus Fig. 22 ersichtlichen Ausführung geliefert. Das Pyrometer ist speziell für industrielle Zwecke konstruiert. Im Berichte der „physikalisch-technischen Reichsanstalt" in Berlin sind die Vorzüge des von Holborn und Wien modifizierten Le Chatelier Pyrometers dargelegt.

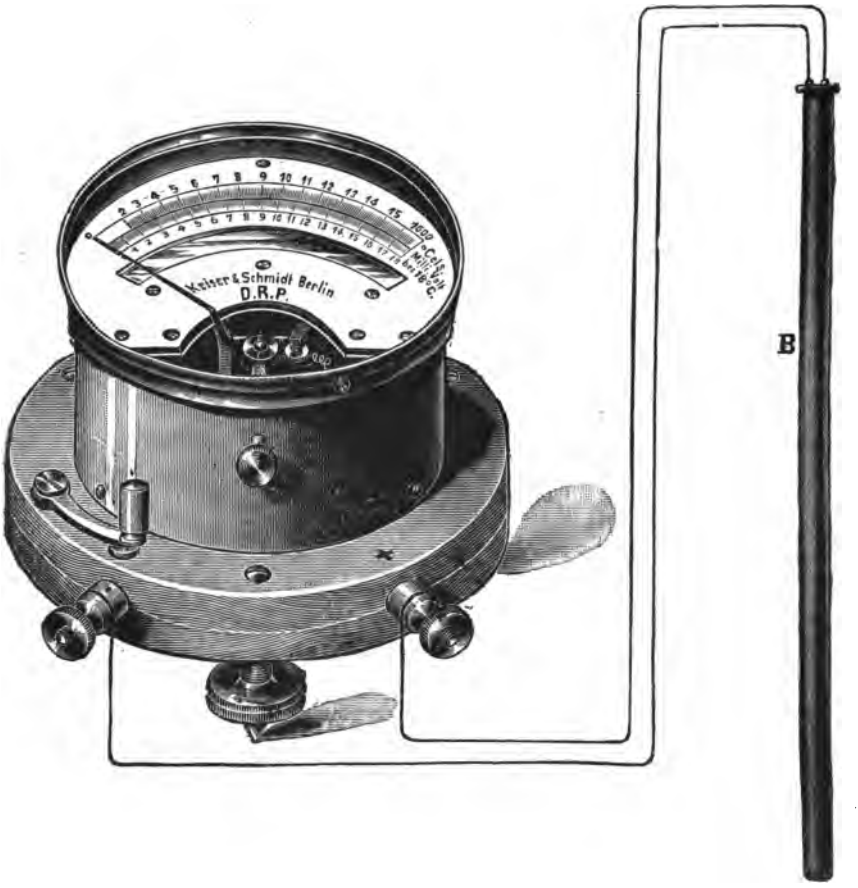


Fig. 22.
(Nach Jüptner und Toldt: Chem. calor.-Unters. üb. Generatoren u. Martinöfen).

Ein großer Vorteil für die Praxis liegt darin, daß die Ablesung des Instrumentes so einfach ist, daß jeder halbwegs intelligente Arbeiter in kürzester Frist damit umgehen lernt. Das Instrument ist überdies dauerhaft, seine Angaben werden durch die Einwirkung hoher

Digitized by Google

Temperaturen nicht verändert, der Ableseapparat kann von der Stelle, wo die Temperatur gemessen werden soll, weit entfernt werden*), und endlich kann ein Ableseapparat für eine ganze Reihe von Thermoelementen benützt werden.

Das Thermoelement besteht aus einem Draht aus reinem Platin von 0·6 *mm* Stärke und 1500 *mm* Länge, dessen eines Ende mit einem gleichen, aus einer Legierung von 10% Rhodium und 90% Platin bestehenden Drahte zu einer kleinen Kugel zusammengeschmolzen ist. Von Wichtigkeit ist dabei die Reinheit der verwendeten Metalle, um es stets mit annähernd gleichen thermoelektrischen Spannungen zu tun zu haben, was besonders bei Nachbestellungen von Bedeutung ist. Die beiden anderen Enden des vorgenannten Drahtes werden zu einem Stromkreise geschlossen. Durch Erhitzen der Lötstelle entsteht ein schwacher elektrischer Strom (im Mittel etwa 0·001 Volt für 100° Temperaturdifferenz zwischen Lötstelle und freiem Ende). Dieser Strom wird mittels eines Galvanometers gemessen, das neben einer Einteilung in Mikrovolt noch eine unmittelbar ablesbare Temperaturskala besitzt. Die Genauigkeit des Instrumentes beträgt nach Holborn und Wien bei 1000° C $\pm$ 5°.

Die Drähte des Elementes dürfen beim Gebrauche nicht mit Substanzen in Berührung kommen, die mit Platin oder dessen Legierung Verbindungen eingehen können. Dies wird durch eine entsprechende Montierung des Instrumentes in einer Porzellanröhre, welche gleichzeitig die Isolierung der Drähte ermöglicht, verhindert. Diese Porzellanhülsen können Temperaturen bis 1600° aushalten.**) Die Art der Montierung des Elementes ist aus Fig. 23 ersichtlich. Eine mit zentraler Bohrung versehene Hartgummischeibe A ist von unten über das äußere Porzellanrohr geschoben. Diese Scheibe hat eine Aussparung, in welcher die äußere Verstärkung B des Porzellanrohres liegt. Zwischen A und B wird eine Schicht Asbestschnur gelegt. Eine zweite Hartgummischeibe C enthält zwei feine Löcher, durch welche die Elementdrähte gezogen werden, und eine Vertiefung zur Aufnahme des — die Drähte isolierenden — Porzellan-Kapillarrohres. Diese zweite Hartgummischeibe C ist mittels dreier Messingschrauben mit der Hartgummischeibe A fest verbunden. Auf C sind zwei Klemmschrauben befestigt, welche die Element- und Zuleitungsdrähte aufnehmen. Das äußere Porzellanrohr wird mit Asbestschnur umwickelt und in das Eisenrohr D eingeschoben. Letzteres ist am unteren Ende mit einer abnehmbaren Kappe versehen, während am

*) Doch darf der Widerstand der Leitung nicht mehr als 1 Ohm betragen

**) Ein vorzügliches, auch für Laboratorien anwendbares Schutzmittel erhält man, wenn man feinstgepulvertem Quarz 10% feuerfesten Ton zusetzt und die Masse mit Natronwasserglas anrührt.

Digitized by Google

oberen Ende eine Muffe E aufgeschraubt wird, in welcher mittels dreier Eisenschrauben der Hartgummikopf des montierten Elementes befestigt wird.

Wo es sich darum handelt, die Temperatur geschmolzener Metalle, Schlacken, etc. zu bestimmen, können mit Vorteil die Schwimmpyrometer benützt werden*), die sich von den vorigen nur durch ihre kugelförmige Gestalt unterscheiden.

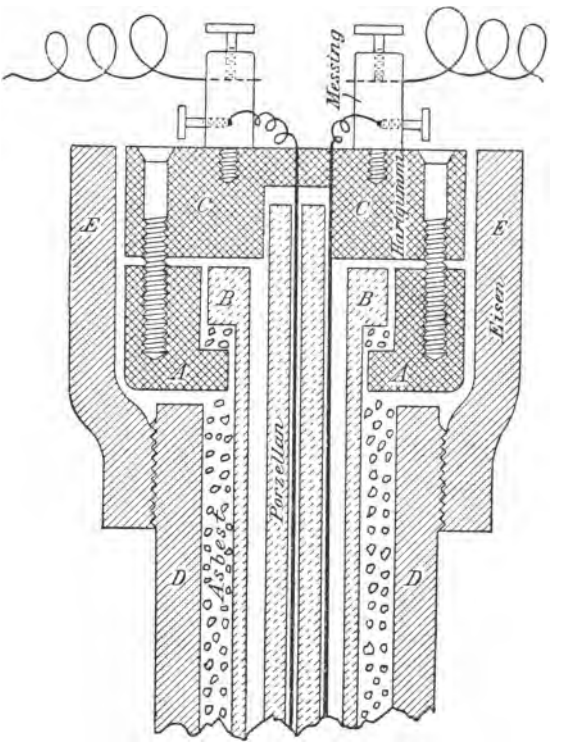


Fig. 23.
(Nach Jüptner und Toldt: Chem. calor. Unters. üb. Generatoren u. Martinöfen.)

Auf demselben Prinzipe beruhende Pyrometer werden auch von Hartmann und Braun erzeugt. Die Thermoelemente derselben bestehen bis zu 1000° C aus Platin und Platinnickel, bis 1600° C aber gleichfalls aus Platin und Platinrhodium. Erstere Elemente besitzen die doppelte Empfindlichkeit wie letztere.

Le Chatelier teilt folgende Temperaturmessungen mit:

*) Stahl und Eisen, 1896, p. 661.

Digitized by Google

Martinofen:

Gas beim Austritt aus dem Generator	720° C
„ „ Eintritt in den Regenerator	400° „
„ „ Austritt aus dem „	1200° „
Luft „ „ „ „ „	1000° „
Essengase am Fuße der Esse	300° „
Ofen beim Frischen, Anfang	1550° „
„ „ „ , Ende des Abstiches	1420° „
Gießpfanne, Anfang	1580° „
„ , Ende	1490° „
Stahl in der Coquille	1520° „

Glasofen:

	Tiegelofen	Wannenofen
Ofen, beim Läutern	1375° C	1400° C
Glas, „ „	1310° „	1310° „
„ bei der Arbeit	1045° „	1045° „
Ausglühen der Flaschen		585° „
Strecken des Tafelglases		600° „

Leuchtgasfabrikation:

Ofen, oben	1190° C
„ , unten	1060° „
Retorte am Ende der Destillation	975° „
Rauchgase	680° „

Keramik:

Brenntemperatur von Hartporzellan	1400° C
„ „ China-Porzellan	1275° „
„ „ Ziegeln	1100° „

11. Wiborgh's Thermophon (Fig. 24).

Es besteht aus einem feuerfesten Tonzylinder, in dessen Mitte eine kleine mit Dynamit gefüllte Kupferkapsel angebracht ist. Die Thermophonkörper werden in den Raum gebracht, dessen Temperatur gemessen werden soll, und die Zeit beobachtet, bis Explosion eintritt (sie macht sich durch einen leichten Knall kenntlich.) Schließlich wird aus einer Tabelle die Temperatur abgelesen.

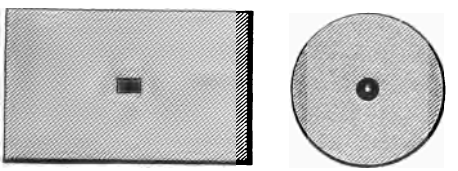


Fig. 24.

Digitized by Google

Zur Ermittlung der Zeit, welche erforderlich ist, um die im Innern des Thonzylinders liegende Kapsel am Wege der Wärmeleitung auf die Explosionstemperatur (150° C) zu erwärmen, dient die Fourier'sche Gleichung:

$$y - \Theta = (t - \Theta)\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\varphi} e^{-\varphi^2} \cdot d\varphi\right).$$

In derselben bedeutet:

t die äußere Temperatur,

y die Temperatur, welche ein im Innern des Körpers im Abstande x von seiner Oberfläche liegender Punkt nach der Zeit z erreicht,

Θ ursprüngliche Temperatur des Tonkörpers,

$$\varphi = \frac{x}{2\sqrt{\frac{C}{c \cdot d} \cdot z}}$$

C = Wärmeleitungsvermögen des Körpers,

c = spezifische Wärme des Körpers,

d = Gewicht von 1 m^3 des Körpers in kg,

Z = Zeit in Stunden,

x = Entfernung des betrachteten Punktes von der Oberfläche des Probekörpers in Metern.

Zur Ermittlung der Temperatur kann man sich der folgenden Tabelle bedienen:

°C	I		II		III.		°C	I		II		III	
	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden		Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden
300	3	33·0	2	46·4	—	—	620	1	14·8	—	58·0	—	—
320	3	6·0	2	25·2	—	—	640	1	12·6	—	56·6	—	—
340	2	45·6	2	9·2	—	—	660	1	10·4	—	55·0	—	—
360	2	29·6	1	56·8	—	—	680	1	8·6	—	53·6	—	—
380	2	17·0	1	46·8	—	—	700	1	6·8	—	52·2	—	—
400	2	6·6	1	38·6	—	—	720	1	5·2	—	50·8	—	—
420	1	58·0	1	32·0	—	—	740	1	3·6	—	49·8	—	—
440	1	50·6	1	26·2	—	—	760	1	2·2	—	48·6	—	—
460	1	44·2	1	21·4	—	—	780	1	1·0	—	47·6	—	—
480	1	39·0	1	17·2	—	—	800	—	59·8	—	46·6	—	—
500	1	33·8	1	13·4	—	—	820	—	58·4	—	45·6	—	—
520	1	30·0	1	10·2	—	—	840	—	57·4	—	44·8	—	—
540	1	26·4	1	7·4	—	—	860	—	56·4	—	44·0	—	—
560	1	23·0	1	4·8	—	—	880	—	55·4	—	43·2	—	—
580	1	20·0	1	2·4	—	—	900	—	54·4	—	42·6	—	—
600	1	17·2	1	0·4	—	—	920	—	53·6	—	41·8	—	—

Digitized by Google

°C	I		II		III		°C	I		II		III	
	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden		Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden	Minuten	Sekunden
940	—	52·8	—	41·2	—	—	1440	—	40·2	—	—	—	38·2
960	—	52·0	—	40·6	—	—	1460	—	39·8	—	—	—	38·0
980	—	51·2	—	40·0	—	—	1480	—	39·4	—	—	—	37·8
1000	—	50·6	—	39·4	—	—	1500	—	39·2	—	—	—	37·4
1020	—	49·8	—	38·8	—	—	1520	—	39·0	—	—	—	37·2
1040	—	49·2	—	38·2	—	—	1540	—	38·6	—	—	—	36·8
1060	—	48·6	—	37·8	—	—	1560	—	38·4	—	—	—	36·6
1080	—	48·0	—	37·4	—	—	1580	—	38·0	—	—	—	36·4
1100	—	47·2	—	37·0	—	—	1600	—	37·8	—	—	—	36·2
1120	—	46·8	—	36·4	—	44·6	1620	—	37·6	—	—	—	36·0
1140	—	46·2	—	36·0	—	44·2	1640	—	37·4	—	—	—	35·6
1160	—	45·6	—	35·6	—	43·6	1660	—	37·0	—	—	—	35·4
1180	—	45·2	—	35·2	—	43·2	1680	—	36·8	—	—	—	35·2
1200	—	44·6	—	35·0	—	42·8	1700	—	36 6	—	—	—	35·0
1220	—	44·2	—	34·6	—	42·4	1720	—	36·4	—	—	—	34·8
1240	—	43·8	—	34·2	—	42·0	1740	—	36·2	—	—	—	34·6
1260	—	43·4	—	33·8	—	41·6	1760	—	36·0	—	—	—	34·4
1280	—	43·0	—	33·4	—	41·2	1807	—	35·8	—	—	—	34·2
1300	—	42·6	—	33·2	—	40·8	1800	—	35·6	—	—	—	34·0
1320	—	42·2	—	32 8	—	40·4	1900	—	34·6	—	—	—	33·0
1340	—	41·8	—	32 6	—	40·0	2000	—	33·8	—	—	—	32·2
1360	—	41·4	—	32·4	—	39·6	2100	—	33·0	—	—	—	31·4
1380	—	41·2	—	32·2	—	39·2	2200	—	32·2	—	—	—	30·8
1400	—	40·8	—	32·0	—	38·8	2300	—	31·6	—	—	—	30·2
1420	—	40·4	—	–	—	38·6	2400	—	31·0	—	—	—	29 6

Das Thermophon soll an einem trockenen Orte aufbewahrt werden und bei seiner Anwendung eine Temperatur von 18—22° C besitzen.

a) Temperaturbestimmung in Flammöfen, Muffelöfen, Schornsteinen, etc., oder in allen den Fällen, wo das Thermophon auf einem festen Gegenstande ruht und von heißen Gasen umgeben ist. Die Zeit vom Einwerfen bis zur Explosion wird in Tabelle I abgelesen.

b) Temperatur flüssiger Metalle, wie Zink, Blei, Kupfer, Silber und Gold. Man setzt ein unten geschlossenes Eisenrohr von 2—3 *mm* Wandstärke und 30 *mm* lichter Weite in das Metallbad ein. Hat der untere Teil desselben die Temperatur des Bades angenommen, wozu einige Minuten erforderlich sind, so läßt man das Thermophon in die Röhre gleiten. Die Temperatur wird aus Tabelle II abgelesen.

c) Temperatur von Metall- oder Schlackenbädern von sehr hoher Temperatur, wie Roheisen, Stahl, etc. Das Thermophon wird einfach auf die Oberfläche des Bades geworfen; die Temperaturablesung erfolgt mit Tabelle III.

Digitized by Google

Obige Tabelle bezieht sich auf $\Theta = 20^0$ C. Ist die Lufttemperatur eine andere, so muß eine Korrektur angebracht werden, die sich nach der Gleichung

$$t' - t = \frac{\Theta - \Theta'}{y - \Theta}(t - y)$$

berechnet. Hierin ist $y = 150^0$ und $\Theta = 20^0$ einzusetzen, wodurch man erhält:

$$t' - t = \frac{20 - \Theta'}{150 - 20}(t - 150)$$

$$= \frac{20 - \Theta'}{130}(t - 150).$$

Hat man z. B. bei einer Lufttemperatur von $\Theta' = 30^0$ aus der Tabelle $t = 2000^0$ abgelesen, so beträgt die Korrektur

$$t' - t = \frac{20 - 30}{130}(t - 150)$$

$$= -142^0,$$

und es wird die gemessene Temperatur $t' = 2000 - 142 = 1858^0$ C.

Die mittels der Thermophone erhaltenen Temperaturangaben sind recht befriedigend, nur dürfen die Thermophonkörper nicht mit basischen Schlacken in Berührung kommen, welche den Tonzylinder chemisch angreifen. In solchem Falle tritt die Explosion zu früh ein und man erhält zu hohe Temperaturen.

Temperaturmessungen:

	Luftpyrometer	Thermophon
Glühofen	784·5° C	772° C; 764° C
„	875·0° „	888° „; 878° „
Martinofen*) . . .	—	über 2400° „
„ **) . . .	—	1812° „
„ ***) . .	—	über 2400° „

Weißes Roheisen beim Abstich (in der Gußrinne, 1 *m* vom Stichloch gemessen . . . . . 1380° C.

Für die industrielle Praxis leisten selbstregistrierende Pyrometer besonders gute Dienste, da dieselben eine fortlaufende Kontrolle des Temperaturganges gestatten. Die zahlreichen hieher gehörigen Instrumente können hier jedoch nicht besprochen werden.

---

*) Das Thermophon lag auf der Schlackendecke; die Schlacke war sauer.
**) Die Schlacke war abgezogen.
***) Das Thermophon lag auf der Schlackendecke; die Schlacke war sehr basisch.

Digitized by Google

Übungsthemen:

Übungen in der Handhabung verschiedener Pyrometer;
Justierung derselben;
Bestimmung von Schmelzpunkten, Erwärmungs- und Kühlungskurven;
Vergleichende Temperaturmessungen mit verschiedenen Pyrometern.

IV. Kapitel.

Verbrennungswärme und ihre Bestimmung.

Unter Wärmewert, Brennwert, Heizwert oder Heizeffekt versteht man jene Wärmemenge, welche von einem bestimmten Quantum des Brennmateriales bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt wird. Sie wird meistens in Kalorieen ausgedrückt.

Bezieht man diese Größe auf die Gewichtseinheit, so wird sie als absoluter, bezieht man sie hingegen auf die Volumseinheit, so wird sie als spezifischer Heizeffekt bezeichnet.

Unter pyrometrischem Heizeffekt endlich versteht man die Angabe der Temperatur, welche theoretisch durch Verbrennung des betreffenden Feuerungsmateriales erzielt werden kann.

Wir wollen zunächst die Bestimmung des absoluten Heizwertes, also chemisch gesprochen, die Bestimmung der Verbrennungswärme besprechen und hervorheben, daß dieselbe gewöhnlich in Kalorieen, hin und wieder jedoch auch in Teilen des Heizeffektes von reinem Kohlenstoff, als „Verdampfungskraft", als einem bestimmten anderen Brennstoffe (meist weichem Holze) äquivalente Brennstoffmenge, oder auch als von 1 *g* des Brennstoffes reduzierte Bleimenge angegeben wird.

Die Angabe des Heizwertes in Kalorieen ist ohne weiteres verständlich, sie sagt, wieviel große Kalorieen 1 *kg* des Brennstoffes bei seiner Verbrennung liefert. Dividiert man diese Größe durch 8080 (den Brennwert der Gewichtseinheit Holzkohle nach Favre und Silbermann), so erhält man den Heizwert in Teilen des Brennwertes von reinem Kohlenstoff.

Die Angabe des Heizeffektes eines Brennmateriales als „Verdampfungskraft" wurde zuerst von Karmarsch vorgeschlagen. Man versteht hierunter die Angabe jener Wassermenge, welche durch Verbrennen der Gewichtseinheit eines Brennstoffes in Dampf über-

Digitized by Google

geführt werden kann. Man erhält sie, wenn man den in Kalorieen ausgedrückten Heizwert durch 652 (die Wärmemenge, welche nach Régnault 1 *kg* Wasser von 0° C zugeführt werden muß, um es in Dampf von 150° C zu verwandeln) dividiert.

Für manche Zwecke vergleicht man den Heizeffekt eines Brennmateriales mit dem eines anderen, d. h. man gibt die diesem anderen Brennmateriale „äquivalente Brennstoffmenge" an. Diese hauptsächlich noch beim Militär übliche Art der Heizwertangabe bezieht sich meist auf 1 Raummeter weiches Scheitholz als Vergleichseinheit; der Brennwert desselben beträgt*) nach Schwackhöfer rund 900.000 Kalorieen.

Die Angabe des Heizwertes in der „von 1 *g* des Brennstoffes reduzierten Bleimenge" wird gelegentlich der Berthier'schen Brennwertbestimmung besprochen werden.

Die folgende Tabelle kann zur Umrechnung dieser verschiedenen Brennwertangaben dienen:

Heizwert in		Verdampfungskraft	Raummeter weiches Scheitholz
Kalorieen	Bezogen auf 1 *kg* reinen Kohlenstoff		
1	0·00012376	0·0015337	0·000001111
8080	1	12·39	0·00898
652	0·080693	1	0·000724
900.000	111·4	1380	1

Bei der Bestimmung des Heizwertes ist zu beachten, daß der Wasserstoffgehalt desselben zu Wasser verbrennt. Je nachdem, ob man nun dieses Wasser vollständig kondensiert oder als Dampf vorhanden in Rechnung setzt, unterscheidet man den oberen und unteren Heizwert. Erstere Angabe ist mehr in den germanischen, letztere in den romanischen Ländern gebräuchlich.

Zur Brennwertbestimmung sind nun folgende verschiedene Wege in Vorschlag gekommen:

1. Direkte Bestimmung des Heizwertes:

a) im kleinen, in Kalorimetern,

b) im großen, an Dampfkesseln.

2. Mit Hilfe empirischer Formeln unter Zugrundelegung gewisser chemischer Vorproben; hieher gehören:

a) Berechnung des Heizwertes aus der chemischen Zusammensetzung (Elementaranalyse);

*) Technologie I, p. 41.

Digitized by Google

b) Ableitung des Heizwertes aus dem zur vollständigen Verbrennung nötigen Sauerstoffquantum (Methode von Berthier);
c) mit Zugrundelegung einfacher chemischer Vorproben.

1. Direkte Heizwertbestimmung. Die hieher gehörigen Methoden sind unzweifelhaft die zweckmäßigsten und sichersten. Sollen jedoch verläßliche Resultate erzielt werden, so ist bei Durchführung der Versuche auf mancherlei Rücksicht zu nehmen. In erster Linie müssen alle Wärmeverluste und Wärmezugänge vermieden werden. Dies ist bei kleineren Apparaten weit leichter zu bewerkstelligen als bei größeren, erfordert aber in allen Fällen große Sorgfalt und Genauigkeit, und dort, wo es sich um Versuche in großem Maßstabe handelt, sehr kostspielige Apparate. Aus diesem Grunde bedient man sich zur Erzielung genauer Brennwertbestimmungen meist kleiner Apparate und nur in seltenen Fällen eigens zu diesem Zwecke konstruierter Kalorimeterkessel.

Freilich hat die Durchführung von Heizwertbestimmungen im kleinen Maßstabe den Nachteil, daß es sehr schwierig ist, aus der großen vorhandenen Brennstoffmasse eine verläßliche Durchschnittsprobe zu erhalten, die klein genug ist, um in den fraglichen Apparaten verbrannt werden zu können. Es sind daher nur solche Apparate zu empfehlen, mit welchen eine einzelne Heizwertbestimmung so rasch und einfach, aber auch so sicher durchgeführt werden kann, daß es keinerlei Schwierigkeiten bietet, von jeder zu untersuchenden Brennstoffprobe eine Reihe von Heizwertbestimmungen auszuführen.

Von den zahlreichen vorgeschlagenen Verbrennungskalorimetern sollen hier nur einige der verbreitetsten besprochen werden.

Von den Kalorimetern, bei welchen die Verbrennung mittels Sauerstoff unter Atmosphärendruck erfolgt, möge nur eines der verbreitetsten, das Verbrennungskalorimeter von F. Fischer (Fig. 25) angeführt werden. Die Verbrennung erfolgt in Sauerstoff, der (eventuell nach vorhergehendem Waschen mit Kalilauge und Trocknen) durch das Gasrohr a und das mittels Gummischlauch damit verbundene Platinrohr r zugeführt wird. Letzteres steckt lose in dem Deckel e der aus 95%igem Silber gefertigten Verbrennungskammer A und reicht in den Platintiegel z, welcher etwa 1 *g* des zu untersuchenden Brennmateriales aufnimmt. Die Verbrennungsgase entweichen durch das Platinnetz u und dann nach abwärts, zwischen dem Tiegel und dem Ringe V durch das hohle Postamentchen s, den Ansatz i und die flache Büchse c in die Röhren c und b. Das Platinnetz u, an welchem sich gebildeter Flugruß ansetzt, kommt zuletzt ebenfalls ins Glühen und bringt den Ruß so zur Verbrennung. Das Kalorimetergefäß B, das mit 1500 *g* Wasser gefüllt ist, wird von einer Glaswollschicht C und den Holzmantel D umgeben. Die

Digitized by Google

beiden Thermometer t dienen zur Messung der Temperatur des Kalorimeterwassers und der entweichenden Gase; w endlich ist ein Rührer, der mittels des Gestänges m und der Seidenschnur o auf und ab bewegt werden kann. Die Thermometerablesungen erfolgen mittels Lupe auf 0·01° C.

Am zweckmäßigsten sind jene Verbrennungskalorimeter, bei welchen die Verbrennung in Sauerstoff unter Druck erfolgt, wie die Apparate von Berthelot, Mahler, Stohmann, etc. Das Prinzip aller dieser Methoden besteht in der Verbrennung des Heizstoffes in einem geschlossenen Hohlraume, in welchem derselbe mit einer genügenden Menge komprimiertem Sauerstoff eingeschlossen ist, und in der Beobachtung der Temperaturerhöhung, welche eine Wassermasse (Kalorimeterwasser) hiebei erleidet, in welche der Apparat eingesenkt ist.

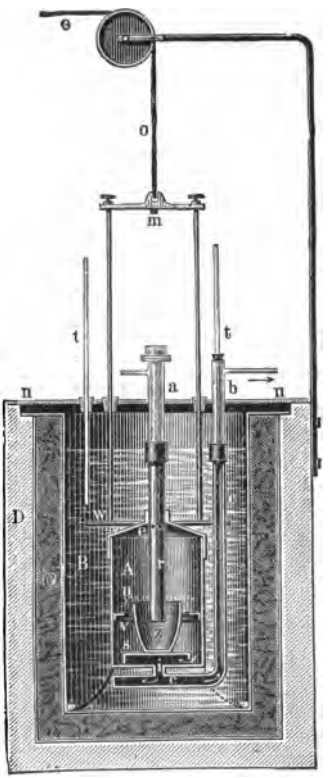


Fig. 25.
(Aus Jüptner „Fortschritte").

Die kalorimetrische Bombe von Mahler ist in Fig. 26 abgebildet. Der Apparat hat folgende Bestandteile:

1. Eine Bombe B aus vorzüglichem, mittelweichem Stahl, über einen Dorn geschmiedet. Dieser Stahl, etwas weicher als Kanonenstahl, hat eine absolute Festigkeit von 55 *kg* pro 1 mm^2 und 22% Dehnung. Die Qualität des Stahles wurde sorgfältig gewählt, einerseits um die nötige Festigkeit zu besitzen, anderseits aber hauptsächlich um die Emaillierung, von welcher später die Rede sein wird, zu erleichtern.

Die Bombe faßt 654 cm^3 und ihre Wände sind 8 *mm* dick. Diese Kapazität ist gegenüber jener der kalorimetrischen Bombe Berthelots groß, um in jedem Falle einen Sauerstoffüberschuß zu haben, selbst wenn die Reinheit des verwendeten käuflichen Sauerstoffgases etwas zu wünschen übrig lassen sollte.*) Anderseits ist diese Bombe auch zum Studium der Heizgase bestimmt,

*) Ein mäßiger Stickstoffgehalt des Bombensauerstoffes ist unschädlich, hingegen würde ein auch nur kleiner Wasserstoffgehalt (der manchmal vorkommt) zu hohe Verbrennungswärmen liefern.

Digitized by Google

welche bis 70% unwirksame Stoffe enthalten, weshalb von denselben für den Versuch bedeutende Mengen genommen werden müssen, um eine meßbare Temperaturerhöhung des Kalorimeters zu erzielen.

Die ogivale Form wurde gewählt, um das Emaillieren zu erleichtern; auch ist sie leicht zu schmieden. Die Bombe ist außen vernickelt, innen aber durch einen Emailüberzug gegen die schädlichen Einwirkungen der Salpetersäure geschützt, die bei der Verbrennung stets entsteht. Dieser Emailüberzug ersetzt hier das Platinfutter des Apparates von Berthelot.

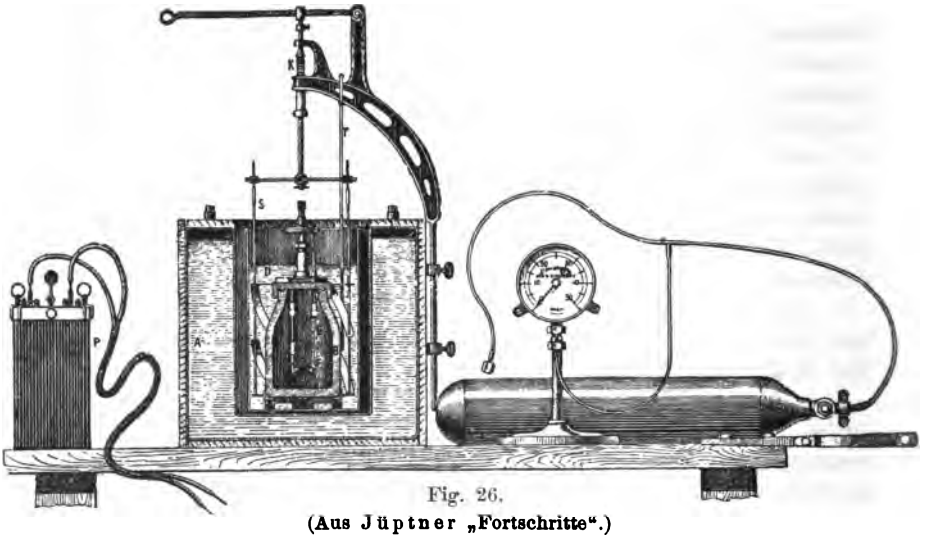


Fig. 26.

(Aus Jüptner „Fortschritte".)

Die Bombe kann durch einen aufschraubbaren Pfropf verschlossen werden; zur Dichtung dient eine Bleischeibe. Der Pfropf trägt einen Hahn mit konischem Gewinde, der zum Einleiten des Sauerstoffes dient, und durch welchen eine wohl isolierte Elektrode E reicht, die nach innen zu mittels eines Platinstabes F verlängert ist. Ein anderer, ebenso am Pfropfen befestigter Platinstab trägt eine Platinkapsel, welche zur Aufnahme der zu untersuchenden Brennstoffe dient.

2. Die übrigen Bestandteile des Apparates sind das Kalorimeter D, die Kalorimeterumhüllung A und der Rührer S. Sie unterscheiden sich von den in Berthelots Laboratorium verwendeten nur in Details, welche den Anschaffungspreis reduzieren.

Der schneckenförmige Rührer Berthelots ist hier durch eine sehr einfache und sanft gehende Bewegungsvorrichtung ersetzt, welche gestattet, mit Leichtigkeit und ohne jede Ermüdung eine gleichmäßige Bewegung herzustellen.

Digitized by Google

3. Ferner sind noch zu erwähnen: das Thermometer, das in $\frac{1}{100}^0$ geteilt ist, die Elektrizitätsquelle P, welche entweder eine Reibungselektrisiermaschine, oder eine Bichromatbatterie von 10 Volt ist, und der Minutenzähler: eine Uhr oder eine Sanduhr.

4. Den Sauerstoff entnimmt Mahler einer Sauerstoffbombe. Da der angemessene Druck zur Verbrennung von 1 *g* Steinkohle etwa 25 at beträgt, die Gefäße aber 1200 Liter (120 at) enthalten, reicht eine solche für etwa 100 Bestimmungen. Ein zwischen die Sauerstoffbombe und die Kalorimeterbombe geschaltetes Manometer erlaubt den Druck des in die Bombe geleiteten Sauerstoffes zu regulieren.

Für feste und flüssige Brennstoffe wählt man denselben mit 25 at, für sehr kohlenstoffreiche Gase, wie Leuchtgas, mit 5 at, und für arme Gase, wie Generatorgas, mit 1 at.

Um eine vollständige Verbrennung zu sichern, muß ein gewisser Überschuß an Sauerstoff vorhanden sein; er darf aber nicht zu groß werden, um die Verbrennungstemperatur nicht zu stark herabzudrücken, weil sonst die Verbrennung unvollständig werden könnte.

Die beiden isolierten elektrischen Leiter, welche durch den Pfropfen reichen, sind innerhalb der Bombe durch eine Spirale aus Eisendraht von 0·1 *mm* Stärke verbunden. Dieser Draht geht durch einen Teil des Brennstoffes und bewirkt, wenn er zum Glühen kommt, die Entzündung desselben.

Der Brennstoff befindet sich in einem Platinschiffchen, das, wie schon erwähnt, an einem der Stromzuleitungen befestigt ist. Bei einer Bombe von 650 cm^3 Inhalt kommt 1 *g* Brennstoff in Anwendung. Wenig flüchtige Flüssigkeiten können ohne weiteres verwendet werden. Für Gase entleert man die Bombe, füllt das Gas unter Druck bei bestimmter Temperatur ein und wiederholt dies zweimal, um die Luft vollständig zu entfernen.

Es ist unerläßlich, daß das Wasser im Kalorimeter und im Hüllgefäße, sowie die Luft des Arbeitsraumes möglichst im Temperaturgleichgewicht stehen. Man läßt alle Apparate 24 Stunden vorher in einer genügenden Menge Wasser im Arbeitsraume stehen. Der Apparat soll vor der Sonne geschützt sein, auch muß das unnötige Öffnen von Türen und Fenstern vermieden werden, um ein Schwanken der Temperatur zu verhindern.

Die Konstanten des Kalorimeters werden bestimmt, indem man eine bekannte Menge einer bestimmten Verbindung von genau ermitteltem Heizwerte verbrennt, z. B. 1 *g* Naphthalin, das 0·70 Cal. entwickelt.

Um eine Untersuchung zu machen, wägt man 1 *g* des zerkleinerten Brennstoffes und gibt es in das Schiffchen; er braucht

Digitized by Google

nicht zu fein gepulvert zu sein, weil er sonst von dem beim Einleiten von Sauerstoff entstehenden Gasstrome fortgerissen werden könnte. Muß man feines Pulver verbrennen, so wickelt man es in ein Stück Papier von bekanntem Gewicht, dessen Brennwert man in einem Parallelversuche bestimmte.*)

Man schließt die Bombe und läßt den Sauerstoff langsam eintreten, um Gasströmungen, die Kohlenpulver aus dem Platinschiffchen entführen könnten, zu vermeiden. Hat man den gewünschten Druck erreicht, so schließt man den Hahn und trennt die Bombe vom Manometer. Nun bringt man sie ins Kalorimeter und läßt fünf Minuten Zeit zum Temperaturausgleiche. Um nicht Kohle aus dem Schiffchen zu verschütten, vermeidet man hiebei die Bombe zu neigen.

Um eine gleichmäßige Wassertemperatur zu erhalten, setzt man den Rührer in rasche Bewegung. Man liest während drei Minuten die Kalorimetertemperatur ab, doch bleibt sie gewöhnlich konstant.

Man entzündet den Brennstoff, indem man einen Strom von 10 Volt durch den Eisendraht gehen läßt, und liest durch weitere sechs Minuten alle Minuten die Temperatur ab. Das Temperaturgleichgewicht zwischen Bombe und Kalorimeterwasser tritt gewöhnlich schon nach drei Minuten ein. Die Temperaturablesungen während der nächsten drei Minuten dienen zur Anbringung einer Korrektur für die durch Leitung und Strahlung vom Kalorimeter nach außen abgegebene Wärme.

Hiebei genügt es gewöhnlich, wenn man zu der drei Minuten nach der Entzündung abgelesenen Temperaturerhöhung die in den beiden folgenden Minuten beobachtete Abkühlung addiert. Das ist zwar nicht ganz genau, genügt aber für technische Zwecke. Genauere Korrekturen geben Resultate, die um nicht mehr als $\frac{1}{200}$ der eben erwähnten Korrektur abweichen.

Eine zweite Korrektur betrifft die Verbrennungswärme des Eisendrahtes in Sauerstoff, welche für 1 *g* Eisen 1·600 Cal. beträgt, und jene Wärme, welche durch Bildung einer kleinen Menge Salpetersäure frei wird. Diese Menge der gebildeten Salpetersäure muß bei sehr genauen Untersuchungen bestimmt werden, bei technischen Untersuchungen kann sie jedoch vernachlässigt werden, da der Fehler nur etwa $\frac{1}{300}$ beträgt, also durch den Fehler bei der Abkühlungskorrektur kompensiert wird. 1 *g* HNO_3 gibt bei seiner Bildung 0·230 Cal.

Beispiel: Zur Verbrennung gelangte 1 *g* Naphtalin.

Wassergehalt des Kalorimeters . . .	2200 *g*
Wasserwert der Bombe, etc.	480 „
zusammen	2680 *g*

*) Man kann das Kohlenpulver auch zu Zylindern pressen, wodurch das Verstauben vermieden wird.

Digitized by Google

Temperaturmessungen:

Vor dem Versuche		Verbrennung		Abkühlung	
0′	17·52°	3′	20·15°	6′	21·09°
1′	17·52°	4′	21·06°	7′	21·07°
2′	17·52°	5′	21·11°	8′	21·09°

Beobachtete Temperaturerhöhung . . 3·59°
Abkühlungskorrektur . . . . . 0·04°
Summe 3·63°

Wärmemenge 3·63 × 2·68 = ... 9·728 Cal.
Eisenkorrektur 0·025 × 1·60 = ... 0·040 „
Differenz 9·688 Cal.

Hätte man auch noch für die gebildete Salpetersäure eine Korrektur angebracht, so hätte man 9·685 Cal. erhalten.

Mahler hat bei einem Vortrage, also unter Umständen, die das Erreichen des Wärmegleichgewichtes im Kalorimeter tatsächlich ausschließen, den Brennwert einer Steinkohle zu 8373 Kalorieen gefunden, während er im Laboratorium unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln einen um 1·3% kleineren Wert erhielt.

Enthält die Kohle erhebliche Schwefelmengen, so müssen auch diese berücksichtigt werden. Sie werden vollständig zu Schwefelsäure oxydiert und können nach Auswaschen der Bombe in bekannter Weise bestimmt werden.

Ganz ähnlich sind auch die übrigen Kalorimeterbomben, bei welchen die Verbrennung mit Sauerstoff unter Druck erfolgt, eingerichtet.

Alle in derartigen Apparaten ausgeführten Bestimmungen leiden jedoch an zwei Fehlern: Sie geben einerseits den Heizwert der Kohle, wenn die Verbrennung bei konstantem Volum erfolgt, während sie in der Praxis stets bei konstantem Drucke verbrannt werden (worauf wir später noch zu sprechen kommen werden), anderseits aber liefern sie den sogenannten oberen Heizwert, indem sowohl das hygroskopische Wasser der Kohle als auch das bei der Verbrennung gebildete bis zur Lufttemperatur abgekühlt, d. h. kondensiert wird, so daß der in der Bombe ermittelte Heizwert die latente Verdampfungswärme des Wassers eingeschlossen enthält, die aber in der Feuerungspraxis nie zur Ausnützung gelangen kann. Diesem letzteren Übelstande zu begegnen, hat Kroeker*) vorgeschlagen, die Bombe nach erfolgter Verbrennung in ein auf 105—110° erwärmtes Ölbad zu stellen und das so verdampfte Wasser in einem Chlorcalciumapparat zu absorbieren. Schließlich wird trockene

*) Die von ihm modifizierte Mahler'sche Bombe ist von Julius Peters in Berlin zu beziehen.

Digitized by Google

Luft durch die Bombe gesaugt. Da er überdies sehr genaue Korrekturen für die Abkühlung des Kalorimeters anbringt, möge ein Beispiel seiner Methode angeführt werden.

Zimmertemperatur 20°.

Wasser im Kalorimeter	= 2100 *g*	2440 *g*
Wasserwert des Instrumentes	= 340 „	
Gewicht von Eisendraht und Kohlenbrikett	= 1·0959 *g*	
„ „ „ allein	= 0·0187 „	
Gewicht des Kohlenbrikett allein	1·0772 *g*	

Gewicht der Chlorcalciumvorlage:

a) vor dem Versuche	48·2169 *g*
b) nach „ „	48·7605 „
Gewicht des Gesamtwassers	0·5436 *g*
„ „ Wassers in O_2	0·0250 „
„ „ Wassers in der Kohle	0·5186 *g* = 48%

Gang der Temperatur.

Nr.	Vorversuch		Hauptversuch		Nachversuch		Bemerkungen
	Ablesung	Differenz	Ablesung	Differenz	Ablesung	Differenz	
	τ =	v =	t =	t =	τ′ =	v′ =	
1	18·750	+	18·759	18·759	21·744	—	Die Kohle wurde im angelieferten Zustande, also nicht lufttrocken verbrannt.
2	18·753	0·003	19·170		21·742	0·002	
3	18·753	0·000	20·530		21·739	0·003	
4	18·756	0·003	21·240		21·729	0·010	
5	18·756	0·000	21·590		21·720	0·009	
6	18·757	0·001	21·723		21·713	0·007	
7	18·758	0·001	21·749	21·749	21·707	0·006	
8	18·758	0·000	Differenz	2·990	21·704	0·003	
9	18·759	0·001					
10	18·759	0·000					
Summe	187·759	0·009			173·798	0·040	
Mittel	18·756	0·001			21·725	0·005	

Die Temperatur des Kalorimeterwassers stieg somit um 2·990°.

Zur Temperaturkorrektur dient die Regnault-Stohmann-Pfaundler'sche Formel:

$$\text{Korr.} = \frac{v - v'}{\tau' - \tau}\left(\frac{t_2 - t_1}{9} + \frac{t_1 + t_n}{2} + \sum_1^{n-1}(t) - n\tau\right) - (n-1)\,v.$$

Digitized by Google

Hierin bedeutet

v = Mittel der Temperaturdifferenzen des Vorversuches
τ = „ „ Temperaturablesungen „ „
$t_1, t_2, \ldots t_n$ = Temperaturablesungen des Hauptversuches
v' = Mittel der Temperaturdifferenzen des Nachversuches
τ' = „ „ Temperaturablesungen „ „
n = Zahl der Ablesungen des Hauptversuches.

Für unser Beispiel ist:

$$v - v' = 0{\cdot}001 + 0{\cdot}005 = 0{\cdot}006^0$$
$$\tau' - \tau = 21{\cdot}725 - 18{\cdot}756 = 2{\cdot}969^0$$
$$\frac{t_2 - t_1}{9} = \frac{0{\cdot}411}{9} = 0{\cdot}046^0$$
$$\frac{t_1 + t_n}{2} = \frac{40{\cdot}488}{2} = 20{\cdot}244^0$$
$$\sum_1^{n-1}(t) = 123{\cdot}002^0$$
$$n\tau = 7 \,.\, 18{\cdot}756 = 131{\cdot}292^0$$
$$(n-1)\,v = 6 \,.\, 0{\cdot}001 = 0{\cdot}006^0$$

Hieraus berechnet sich die Korrektur zu:

$$\text{Korr.} = \frac{0{\cdot}006}{2{\cdot}969}(0{\cdot}046 + 20{\cdot}244 + 123{\cdot}012 - 131{\cdot}292) - 0{\cdot}006$$
$$= 0{\cdot}012^0$$

Korrigierte Temperaturerhöhung $= 2{\cdot}990 + 0{\cdot}012 = 3{\cdot}002^0$.*)
Wärmeentwicklung im Kalorimeter:

$$3{\cdot}002 \times 2440 = 7324{\cdot}8 \text{ cal.}$$

0·0187 *g* Eisendraht geben bei der Verbrennung 29·92 cal., zieht man dies vom obigem Werte ab, so erhält man als Heizwert der Kohle

$$\frac{7324{\cdot}8 - 29{\cdot}9}{1{\cdot}0772} = 6772 \text{ cal.}$$

Für die gebildeten Säuren zieht Kroeker 8 cal. (als Mittelwert) ab, wodurch sich der Heizwert der Kohlen schließlich zu

$$\frac{7324{\cdot}8 - 29{\cdot}9 - 8}{1{\cdot}0772} = 6764 \text{ cal.}$$

stellt.**)

*) Hätten wir, wie Mahler, nur die Abkühlung nach den ersten 2 Minuten berücksichtigt, so hätten wir die Korrektur zu 21·744 — 21·739 = 0·005° gefunden.

**) Hätten wir die Mahler'sche Korrektur angewendet und die Korrektur für Salpetersäurebildung vernachlässigt, so hätten wir gefunden:

$$\frac{(2{\cdot}990 + 0{\cdot}005)\ 2440 - 29{\cdot}9}{1{\cdot}0772} = 6756 \text{ cal.}$$

Digitized by Google

Im ganzen sind 0·5436 *g* Wasser in der Chlorcalciumvorlage aufgefangen worden. Hievon stammen aber, wie durch vorhergehende Versuche festgestellt wurde, 0·025 *g* aus dem zur Verwendung gekommenen komprimierten Sauerstoffe, so daß auf die verbrannte Kohle allein (0·5436 — 0·025) *g* Wasser = 0·5186 *g* (= 48% der verbrannten Kohle) Wasser treffen. Die latente Verdampfungswärme desselben beträgt

$$0{\cdot}48 \times 600 = 288 \text{ cal.}$$

so daß wir als nutzbaren Heizwert der Kohlen (unteren Heizwert)

$$6764 - 288 = 6476 \text{ cal.}$$

erhalten.

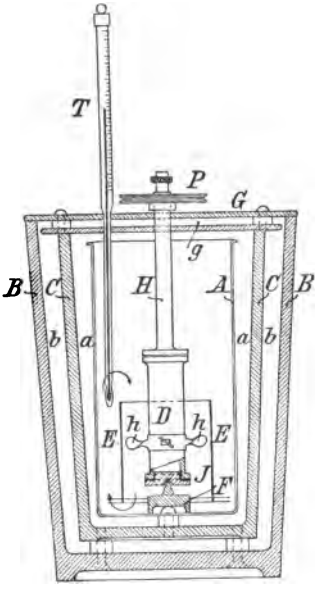


Fig. 27.

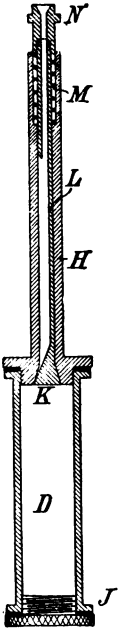


Fig. 28.

(Nach Zeitschrift für angewandte Chemie.)

Hiezu wäre zu erwähnen, daß der Gehalt der Kohle an hygroskopischem Wasser je nach Umständen großen Schwankungen unterliegt, daß daher für die Brennwertbestimmung nur getrocknete Kohle benützt werden soll. Auch ist die Bestimmung des Wasserinhaltes des Kalorimeters eine ziemlich mißliche Sache, so daß es besser scheint, den Wasserstoffgehalt der Kohle durch Elementaranalyse zu bestimmen.

Ein anderes Kalorimeter zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien, das sich wegen seiner Billigkeit steigender Ver-

Digitized by Google

breitung erfreut, wurde von S. W. Parr, Professor an der Staatsuniversität von Illinois, in Champaign, konstruiert.*) Das Kalorimeter geht von demselben Gedanken aus wie die Kalorimeterbomben, daß die Verbrennung nämlich innerhalb eines geschlossenen Raumes in der Weise erfolge, daß während derselben weder Gase in diesen Raum ein- noch aus demselben austreten. Da hiebei der Sauerstoff in fester Form zur Anwendung kommt und die entstehenden Verbrennungsprodukte in feste Verbindungen übergeführt werden, erfolgt die Verbrennung ohne Überdruck, weshalb die kostspielige Bombe entfällt.

Fig. 27 stellt den ganzen Apparat, Fig. 28 das Reaktionsgefäß (die „Patrone“) dar. Das eigentliche Kalorimeter besteht aus dem vernickelten Kupfergefäße A, das etwas über 2 Liter Inhalt besitzt und in einem Gefäße C aus künstlich gehärteter Holzmasse steht, das wieder von einem weiteren ähnlichen Gefäße B umgeben ist. Das Ganze ist mit dem aus einem Stück bestehenden Doppeldeckel G verschlossen. Es wird auf diese Weise eine so gute Wärmeisolierung erzielt, daß das bei der Reaktion erhaltene Temperaturmaximum 5 Minuten lang konstant bleibt, ohne auch nur um $\frac{1}{1000}^0$ zu sinken.

Das Reaktionsgefäß D ist ein starker, vernickelter Messingzylinder von etwa 35 cm^3 Inhalt, der unten und oben durch aufschraubbare Deckel und Lederscheiben verschlossen ist. Der untere Deckel J ruht auf einem mit dem Einsatzzylinder E verbundenen konischen Lager F; der obere Deckel verlängert sich in ein Ansatzrohr H, welches durch den Deckel G hindurch nach außen reicht, und auf welches man die Schnurrolle P aufstecken kann. Auf D werden mittels federnder Klammern 4 Schraubenflügel h h aufgesteckt. Setzt man das Ganze (mittels einer Raabe'schen Turbine) in genügend rasche Drehung (150 Touren pro Minute), so bewegt sich das Kalorimeterwasser in der Richtung der Pfeile und es wird vollständiger Temperaturausgleich innerhalb des Kalorimeters erzielt.

Aus Fig. 28, welche das Reaktionsgefäß (die „Patrone“) in größerem Maßstabe im Schnitte darstellt, ist zu ersehen, daß das Rohr H noch ein engeres, seitlich geschlitztes Rohr L enthält, das unten in ein konisches Ventil K ausläuft. Die Spiralfeder M hält letzteres so lange geschlossen, als man nicht auf N einen Druck ausübt

Im Deckel G ist schließlich noch ein 8—9 *mm* weites Loch vorgesehen, durch welches ein mindestens in $\frac{1}{5}^0$, besser in $\frac{1}{10}^0$ geteiltes Thermometer eingehängt wird. Die Graduierung des Thermometers geht von 15 bis 26° und hat eine Länge von 38 bis 40 *cm*. Wichtig ist, daß der graduierte Teil des Thermometers genau zylindrisch sei.

*) Lunge: Über das Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen (Ztschft. f. angew. Chemie 1901, p. 793—800).

Digitized by Google

Die Handhabung des Instrumentes ist folgende: Nachdem man das Doppelgefäß CB auf einen festen Tisch gestellt hat, füllt man das Kalorimetergefäß A außerhalb der Holzhüllen mit genau 2 Liter Wasser (am besten mit destilliertem), wobei man Sorge trägt, daß weder A außen noch C innen feucht werden. Die Temperatur des Wassers soll etwa 2° unter der Zimmertemperatur betragen. Nun wird A in das Holzgefäß CB eingesetzt, das Reaktionsgefäß D unter gelindem Erwärmen auf einem Sandbade vollständig getrocknet, der untere Deckel J dicht aufgeschraubt und etwa 10 *g* Natriumsuperoxyd eingetragen (dasselbe wird durch ein Sieb von höchstens 1 *mm* Maschenweite gesiebt). Nun wird das Brennmaterial*) (0·5 oder 1·0 *g*) und eventuell noch später zu erwähnende Zusätze in das Reaktionsgefäß gebracht und der Deckel (dessen Ventil, falls es naß geworden, vorher getrocknet werden muß) aufgeschraubt. Während man den Ansatz N mittels eines Fingers nach oben drückt, schüttelt man gut durch, klopft leicht auf, um die Masse am Boden abzulagern, probiert das Ventil K, ob es leicht spielt, steckt die Federklammern hh an und setzt das Gefäß D in A ein.

Nun wird der Deckel G aufgesetzt, die Schnurscheibe E aufgestekt, die Schnur darüber gelegt und das Thermometer r, wie in der Figur ersichtlich, eingesetzt. Man läßt den Rührer so lange gehen (etwa 3 Minuten) bis das Termometer vollkommen konstant geworden, worauf man abliest, den Motor aber bis zu Ende des Versuches weiterlaufen läßt.

Die Zündung erfolgt durch ein glühendes Stückchen Eisendraht von 10 *mm* Länge und 2½ *mm* Durchmesser, das etwa 0·4 *g* wiegt und so oft gebraucht werden kann, bis sein Gewicht erheblich unter, 0·4 *g* gesunken ist. Hat dieser Draht eine Temperatur von 700°, so bringt er $0{\cdot}4 \times 0{\cdot}12 \times 700 = 33{\cdot}6$ cal. mit sich, was einer Temperaturerhöhung von 0·016° im Kalorimeter entspricht. Da man nun auf 0·005° abliest, wird die Korrektur dadurch bewerkstelligt, daß man von der abgelesenen Temperaturerhöhung 0·015° abzieht.**)

*) Dasselbe wird vorher durch ein Sieb mit 0·3 *mm* Maschenweite gesiebt; harter Anthrazit ist noch feiner zu pulvern. Braunkohlen müssen vorher einige Stunden bei 105—110° getrocknet werden, was bei Steinkohlen nur dann nötig ist, wenn sie mehr als 2·5% Feuchtigkeit enthalten. Von Braunkohlen nimmt man 1 *g* ohne weiteren Zusatz, von gewöhnlichen bituminösen Steinkohlen nimmt man 0·5 *g* nebst einem Zusatz von 0·5 g feingepulverter feiner Weinsäure; von harten Kohlen, Anthraziten, u. dgl. 0·5 *g* wozu noch 0·5 *g* feingepulverte Weinsäure und 1·0 *g* Kaliumpersulfat gefügt werden.

**) Hätte das Gewicht des Drahtes um 0·050 *g* abgenommen, so betrüge der Korrekturfehler erst 0·001°; wäre die Temperatur des Eisendrahtes nur 500°, so betrüge der Fehler ungefähr ebenso viel; in beiden Fällen läge er also noch innerhalb der Beobachtungsfehler.

Digitized by Google

Der Eisendraht wird mittels einer stark gekrümmten Pinzette gefaßt, in einer Bunsenflamme zu Rotglut erhitzt und bei N in das Reaktionsgefäß fallen gelassen, worauf man N mittels der Pinzette scharf unter schnellem Loslassen herunterdrückt, so daß das Eisen aus K herausfällt, ohne daß Gas aus L entweicht. Man hört einige Sekunden lang ein Geräusch und das Thermometer steigt anfangs schnell, dann langsam. Nach 4—5 Minuten ist das Maximum erreicht, das etwa 5 Minuten konstant bleibt und abgelesen wird.

Nun ist der Versuch beendet, worauf man den Motor abstellt und den Apparat auseinandernimmt. Den Zylinder D legt man in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale, worin sich sein Inhalt unter starkem Erwärmen leicht löst. Man neutralisiert die Lösung mit Salzsäure und kann dann leicht erkennen, ob noch unverbrannte Kohlenteilchen vorhanden sind, in welchem Falle der Versuch verloren ist. Das kommt aber nur bei Anthrazit vor, wenn man den Zusatz von Kaliumpersulfat weggelassen hat. Bei Steinkohlen genügt der Weinsäurezusatz und bei Braunkohlen ersetzt man denselben durch Verdopplung der Kohlenmengen. Das Gefäß D wird schließlich sofort gewaschen und getrocknet.

Der Wasserwert des Kalorimeters ist 123·5 *g* (derselbe ist nachzuprüfen); einschließlich des Kalorimeterwassers haben wir also 2123·5 *g*. Von der entwickelten Wärme (Temperaturerhöhung $= t' - t$) kommt nach zahlreichen Versuchen 73% auf die Verbrennung selbst, 27% auf die Reaktion der Verbrennungsprodukte mit Na_2O, bezw. mit Na_2O_2. Hat man also 1 *g* Kohle verbrannt (Braunkohle), so werden $0{\cdot}73 \times 2123{\cdot}5\,(t' - t) = 1550\,(t' - t)$ cal. entwickelt. Man braucht also von der abgelesenen Temperaturdifferenz $t' - t$ nur 0·015° für die mit dem heißen Eisendraht eingeführte Wärme abzuführen und den Rest mit 1550 zu multiplizieren, um den Brennwert pro 1 *g* Kohle zu ermitteln.

Bei Steinkohlen verwendet man nur 0·5 *g*, müßte also den abgelesenen Temperaturunterschied mit 3100 multiplizieren. Vorher muß man aber die für 0·5 *g* Weinsäure und 0·4 *g* Eisen von 700° gültige Zahl von 0·85° abziehen.

Bei Anthrazit gilt folgendes: 1·0 *g* Persulfat für sich, und 0·4 *g* Eisen geben eine Temperaturerhöhung von 0·155°, anderseits geben 0·5 *g* Weinsäure und 0·4 *g* Eisen, wie wir früher gesehen haben, eine solche von 0·85°. Da man aber nur ein Eisenstückchen zur Zündung braucht, muß man die einem solchen entsprechende Temperaturerhöhung in Abzug bringen, und erhält somit als Korrektur für 0·5 *g* Weinsäure, 1·0 *g* Persulfat und 0·4 *g* Eisen: $0{\cdot}85 + 0{\cdot}155 - - 0{\cdot}015 = 0{\cdot}99°$.

Digitized by Google

Hat das Natriumperoxyd zuviel Feuchtigkeit angezogen, so fallen die Resultate zu hoch aus. Man macht dann einen Kontrollversuch mit 0·5 *g* Weinsäure und etwa ⅔ Meßbecher (7 *g*) Natriumsuperoxyd. Steigt hiebei die Kalorimetertemperatur höher als 0·85°, so ist dies beim Hauptversuche in der Weise zu berücksichtigen, daß man für je 0·1° der beobachteten Mehrsteigerung 0·15°*) in Abzug bringt. Diese Korrektur läßt sich vermeiden, wenn man das Peroxyd in kleinen dichtschließenden Blechdosen zu 50 oder 100 *g* aufbewahrt.

Man muß sich hüten, das unentzündete Gemisch von Kohle und Natriumperoxyd in Wasser zu werfen, weil sonst eine heftige Entzündung mit Explosionserscheinungen eintreten kann. Deshalb muß man auch sorgfältig darauf achten, daß innerhalb des Ventiles kein Wassertropfen zurückbleibt.

Von Lunge und Parr angestellte Parallelversuche mit dem Parr'schen Kalorimeter und der Mahler'schen Bombe ergaben folgende Werte:

Art der Kohle	Wassergehalt %	Aschengehalt %	Heizwert nach Mahler	Heizwert nach Parr		Differenz	Zusätze
Ruhrflammkohle	2·6	7·1	7685	7688 7703	7695	+ 10	0·600 *g* Weinsäure
Ruhrkohle	1·3	6·6	8059	8075		+ 16	0·5 *g* Weinsäure + 1·000 *g* Persulfat
Anthrazit	1·5	6·7	7981	7967 8013	7990	+ 9	0·600 *g* Weinsäure
Koks	0·6	13·0	6640	6649 6726	6687	+ 47	0·500 *g* Weinsäure
Anthrazit von Wales	2·0	4·2	8049	8044 7998	8021	— 28	0·600 *g* Weinsäure
Englischer Anthrazit	2·4	4·6	8365	8324 8327	8326	— 39	0·500 *g* Weinsäure + 1·000 *g* Persulfat
Belgische Braisette	2·4	10·7	7409	7378 7409	7394	— 15	0·500 *g* Weinsäure
Saarkohle	4·9	11·7	6594	6634		+ 40	0·500 *g* Weinsäure
Cardiffkohle	2·2	7·2	7872	7936		+ 64	0·500 *g* Weinsäure
Saarkohle	3·5	8·4	7146	7161 7207	7184	+ 38	0·500 *g* Weinsäure
Braunkohlenbrikett	15·17	?	5037	5084 5068	5076	+ 39	Kein Zusatz, aber 1·000 *g* Kohle erst getrocknet, dann verbrannt

*) Da man ja hier einen ganzen Becher, beim Vorversuche aber nur ⅔ Becher verwendet.

Digitized by Google

Die Versuchsdampfkessel, die zur Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien im großen bestimmt sind, dürfen keinesfalls gewöhnliche Dampfkessel sein, weil bei solchen stets Wärmeverluste auftreten, die keineswegs gleichmäßig sind, sondern ziemlichen Schwankungen unterliegen. Man muß daher eigens für solche Zwecke konstruierte Kalorimeterkessel anwenden, von deren Beschreibung wir hier absehen.*)

Bei allen derartigen Heizwertbestimmungen darf nicht vergessen werden, daß sich die Verbrennungswärme sowohl mit dem Drucke als mit der Temperatur, bei welcher die Verbrennung stattfindet, ändert. Dies ist nicht allein deshalb von Wichtigkeit, weil wir hienach den Wärmeeffekt beurteilen können, welchen derselbe Brennstoff unter verschiedenen Umständen liefern kann, und weil die in der Bombe erhaltenen Zahlen (Verbrennung bei konstantem Volum) für die Praxis, wo die Verbrennung bei konstantem Drucke erfolgt, einer Umrechnung bedürfen.

Diese Veränderungen der Verbrennungswärme beruhen auf dem bekannten energetischen Grundsatze: „Die Summe der im Innern eines Körpersystemes angesammelten Energiemengen, wenn dasselbe von einem bestimmten Zustande in einen anderen übergeht, hängt nur von dem Anfangs- und Endzustande ab, d. h. sie ist von den bei der Umwandlung auftretenden Zwischenzuständen unabhängig. In dem speziellen Falle, wo Anfangs- und Endzustand gleich sind (Kreisprozeß), ist diese Summe gleich Null.

In den folgenden Betrachtungen gilt die vom Systeme entwickelte und nach außen abgegebene Wärme, sowie eine Volumsvergrößerung des Systemes als positiv.

Beziehungen zwischen Verbrennungswärme bei konstantem Volum und bei konstantem Drucke.

Die Verbrennungswärme bei konstantem Drucke ist größer als jene bei konstantem Volum, und zwar (wenn die Verbrennung bei 0^0 C erfolgt) um sovielmal 0·54 Cal. als die bei der Verbrennung eintretende Kontraktion in Molekularvolumen ausmacht.

Verbrennen wir ein Gasgemenge bei konstantem Drucke, so erhalten wir eine Wärmemenge Q. Hiebei dehnt sich das Gas anfangs infolge seiner Erwärmung aus, zieht sich aber dann bei seiner Abkühlung bis zur Anfangstemperatur auf ein Volum zusammen, das um so viel kleiner ist wie das Anfangsvolum, als der

*) Bunte, Berichte der Heizversuchsstation München, bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1879, p. 117—321; 1880, p. 299 ff.; 1881, p. 1 mit Tafeln, Laurent, Beschreibung des Versuchskessels, 1878, p. 161; Muspratt theoret. prakt. und analyt. Chemie, 4. Auflage, Bd. 4, p. 272.

Digitized by Google

bei der Verbrennung durch Verminderung der vorhandenen Molekülzahl eintretenden Kontraktion entspricht.*)

Ist die Verbrennung in einem einseitig geschlossenen Zylinder erfolgt, in welchem sich ein luftdicht schließender Kolben ohne Reibung auf und ab bewegen kann, so können wir diesen Kolben nach erfolgter Verbrennung und Abkühlung auf die Anfangstemperatur so weit heben, daß die Verbrennungsprodukte wieder das ursprüngliche Volum einnehmen. Die hiebei aufzuwendende Arbeit entspricht dem Ausdruck A.P.V.

Lassen wir hingegen die Verbrennung sich bei konstantem Volum vollziehen, so entwickelt sich hiebei die Wärmemenge q, und nach dem Vorigen ist

$$q = Q - A.P.V$$

oder, weil

$$A = \frac{1}{428}$$

ist,

$$q = Q - \frac{P.V}{428}.$$

Enthält das System n Mole, so ist aber nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze:

$$PV = nRT = n \cdot \frac{P_o V_o}{273} \cdot T.$$

Setzen wir hierin

$$T = 273,$$
$$P_o = 10333\ kg/m^2,$$
$$V_o = 0{\cdot}02242\ m^3,$$

so erhalten wir:

$$q = Q - n \frac{P_o.V_o}{273}.T.A$$
$$= Q - n \,.\, \frac{10333 \times 0{\cdot}02242 \times 273}{273 \times 428}$$
$$= Q - n \,.\, 0{\cdot}5411 \text{ Calorieen.}$$

Denselben Wert können wir übrigens weit einfacher erhalten, wenn wir bedenken, daß für 1 Mol der vollkommenen Gase

*) 2 Vol. Wasserstoffgas geben so mit 1 Vol. Sauerstoffgas, 2 Vol. Wasserdampf; die Kontraktion ist daher $^1/_2$; Kohlenstoff gibt bei seiner Verbrennung zu CO_2 dasselbe Volum, wie der verbrannte Sauerstoff ursprünglich besaß; die Kontraktion ist also hier Null; verbrennt hingegen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, so ist das Volum des gebildeten CO doppelt so groß, als das des verbrannten Sauerstoffes war; die Kontraktion ist also $-\,^1/_2$.

Digitized by Google

$$M(c_p - c_v) = 1{\cdot}982 \text{ cal}$$

ist, und daß die auf absolute Temperaturen bezogene Gasgleichung von der Annahme ausgeht, daß die Gasgesetze bis zum absoluten Nullpunkte gelten und daß die Gase bei dieser Temperatur den Raum Null einnehmen. Wir haben dann:

$$\begin{aligned} q &= Q - A.P.V \\ &= Q - M(c_p - c_v)T \\ &= Q - \frac{1{\cdot}982 \times 273}{1000} \\ &= Q - 0{\cdot}5411 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

pro Mol.

Diese Gleichung erlaubt die in der Bombe bei konstantem Volum erhaltenen Verbrennungswärmen auf konstanten Druck umzurechnen. Man erhält so beispielweise pro Mol des verbrannten Körpers:

Reaktion	Kontraktion in Molen n	Verbrennungswärme bei konstantem Volum	Druck
$H_2 + O = H_2O$	1·5	68·2	69·0
$CO + O = CO$	0·5	67·9	68·2
$\frac{1}{2}(H_2 + CO) + O = \frac{1}{2}(H_2O + CO_2)$	1	68	68·5
$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O$	2	212·4	213·5
$\frac{1}{2}(2\,C_2H_2 + 5\,O_2) = 2\,CO_2 + H_2O$	1·5	314·9	315·7

Alle diese Berechnungen beziehen sich auf den Fall, daß bei der Verbrennung flüssiges Wasser gebildet wird (oberer Heizwert). Will man den unteren Heizwert berechnen, so ist die latente Verdampfungswärme des Wassers (10·8 Cal. pro Mol) in Abzug zu bringen.

Aus der Gleichung $pv = RT$ folgt aber auch noch, daß überall dort, wo 1 Mol eines Gases unter beliebigem Drucke p entsteht oder verschwindet, die äußere Arbeit $pv = RT = 1{\cdot}982\,T$ cal aufgewendet oder geleistet wird. Für die mittlere Lufttemperatur von 18° C ist diese Arbeitsgröße somit $1{\cdot}982\,(273 + 18) = 582$ cal. Dort, wo, wie bei der Verbrennung in der Bombe, die Gase tatsächlich entstehen oder verschwinden, trägt auch die unmittelbar gefundene Verbrennungswärme diesem Umstande Rechnung. Das ist aber bei dem Parr'schen Kalorimeter nicht der Fall, da hier ursprünglich kein gasförmiger Sauerstoff vorhanden ist und die entstehenden Verbrennungsprodukte aus dem Gasraume wieder verschwinden. Für den Kohlenstoff macht dies allerdings keinen Unterschied, da die Bildung von CO_2 ohne Volumsänderung stattfindet. Beim Wasser-

Digitized by Google

stoff ist dies jedoch nicht der Fall, da ja bei seiner Verbrennung eine Kontraktion eintritt, was im Parr'schen Kalorimeter nicht der Fall ist. Dementsprechend gibt das Parr'sche Kalorimeter nicht die Verbrennungswärme bei konstantem Volum, sondern bei konstantem Drucke, und deshalb sind auch die mittels desselben gefundenen Heizwerte meist größer als die in der Bombe ermittelten.

Aus dem früher erwähnten energetischen Grundsatze folgt unmittelbar das Gesetz:

Die bei einer direkten Reaktion entwickelte Wärme ist die Summe aller Wärmemengen, welche entwickelt werden, wenn von einem gegebenen Anfangszustande aus der Endzustand durch verschiedene aufeinander folgende Reaktionen erreicht wird.

Dieser Satz läßt sich dazu benützen, um Reaktionswärmen zu berechnen, die einer unmittelbaren Messung nicht zugänglich sind, wie die Bildungswärme des Kohlenoxydes:

$C + O_2 = CO_2$ entwickelt . . . . . $q = 94{\cdot}3$ Cal.
$C + O = CO$ „ . . . . . $q_1 = x$ „
$CO + O = CO_2$ „ . . . . . $q_2 = 68{\cdot}2$ „

Nach obigem Satze ist:

$$q = q_1 + q_2,$$

also

$$q_1 = q - q_2$$
$$= 94{\cdot}3 - 68{\cdot}2 = 26{\cdot}1 \text{ Cal.}$$

In dieser Weise berechnet man die Bildungswärme aller organischen Verbindungen, indem man von ihren Verbrennungswärmen jene ihrer Elementarbestandteile abzieht, z. B.:

$C + H_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, $q = 94{\cdot}3 + 2 \times 69{\cdot}0 = 232{\cdot}3$ Cal.
$C + H_4 = CH_4$, $q_1 = x$ „
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, $q_2 = 213{\cdot}5$ „

$$q_1 = q - q_2$$
$$= 232{\cdot}3 - 213{\cdot}5 = 18{\cdot}8 \text{ Cal.}$$

Umgekehrt kann man aus der Bildungswärme organischer Verbindungen (und diese sind in den thermochemischen Tabellen allein angegeben) ihre Verbrennungswärmen berechnen, z. B.:

C_2 (Diamant) $+ H_2 = C_2H_4$ $q = -58{\cdot}1$ Cal.
$2C_2 + 2O_2 = 2CO_2$ $q_1 = +188{\cdot}6$ „ } 257·6
$H_2 + O = H_2O$ (flüssig) $q_2 = +69{\cdot}0$ „ }
$C_2H_2 + 5O = 2CO_2 + H_2O$ (flüssig) $q_3 = x$ „

$$q_3 = q_1 + q_2 - q$$
$$= 188{\cdot}6 + 69{\cdot}0 - (-53{\cdot}1) = 315{\cdot}7 \text{ Cal.}$$

Digitized by Google

Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Verbrennungstemperatur. Die Verbrennungswärme ändert sich mit der Temperatur in einem Sinne, der vom Vorzeichen des Unterschiedes der spezifischen Wärmen des Systemes vor und nach der Verbrennung abhängt. Am besten läßt sich der Zusammenhang zwischen Verbrennungswärme und Temperatur an einem Beispiele zeigen. Wir wollen die Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei 1000° C berechnen und hiebei annehmen, daß das gebildete Wasser in Dampfform verbleibe. Wir haben dann bei 15° C:

$H_2 + O = H_2O$ (Dampf) . . . $q_{15} = +69{\cdot}0 - 10{\cdot}8 = +58{\cdot}2$ Cal.

Wenn wir den Wasserstoff bei 15° C verbrennen und den gebildeten Wasserdampf auf 1000° erwärmen, so haben wir:

$$q_{15} - \int_{15}^{1000} c \, dt = 58{\cdot}2 - 11{\cdot}0 = 47{\cdot}2 \text{ Cal.}^*)$$

Erwärmen wir hingegen Wasserstoff und Sauerstoff zuerst auf 1000° und verbrennen sie dann bei dieser Temperatur, so haben wir

$$-\int_{15}^{1000} (c_1 + c_2) \, dt + q_{1000} = -(7{\cdot}5 + 3{\cdot}7) + q_{1000} = -11{\cdot}2 + q_{1000},$$

und hieraus folgt:

$$q_{1000} = q_{15} - \int_{15}^{1000} (c - c_1 - c_2) \, dt = 58{\cdot}4 \text{ Cal.}$$

Der Unterschied ist in diesem Falle gering, in anderen jedoch viel größer. So haben wir z. B. für $CO + O = CO_2$:

$$q_{15} - \int_{15}^{1000} c \, dt = 68{\cdot}2 - 12{\cdot}4 = 55{\cdot}8 \text{ Cal.}$$

$$-\int_{15}^{1000} (c_1 + c_2) \, dt + q_{1000} = q_{1000} - 11{\cdot}1$$

und daher

$$q_{1000} = 66{\cdot}9 \text{ Cal.}$$

Bezeichnen wir die Wärmekapazitäten des Systemes im Anfangs- und im Endzustande mit c_I und c_{II}, so können wir dieses (Kirchhoff'sche) Gesetz allgemein in die Form bringen:

$$q_{t'} = q_t + (c_I - c_{II})(t' - t).$$

---

*) $\int_{15}^{1000} c \, dt$ wird negativ, weil zur Erwärmung dem Systeme von außen Wärme zugeführt werden muß, während q_{15} eine Wärmeabgabe nach außen darstellt.

Digitized by Google

V. Kapitel.

Indirekte Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme.

a) Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse.

Die in der Industrie gewöhnlich zur Verwendung kommenden Brennstoffe sind Gemenge verschiedener, meist nicht näher bekannter chemischer Verbindungen. Da diese im allgemeinen auch verschiedene Brennwerte besitzen, so ist es im voraus klar, daß die Berechnung des Heizwertes der festen Brennmaterialien aus ihrer Elementarzusammensetzung keine genauen Resultate ergeben kann. Überdies ist die Durchführung einer Elementaranalyse weit umständlicher als die einer Verbrennung in der Bombe, und die Schwierigkeit, für die Untersuchung eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, ist in beiden Fällen gleich groß.

Immerhin ist für gewisse Brennstoffarten und bei Benützung geeigneter empirischer Formeln ein Resultat zu erzielen, das für viele praktische Zwecke hinreicht.

Nach Dulong bedient man sich für Steinkohlen gewöhnlich der Formel:

$$q = \frac{8080\,C + 34600\,(H - \frac{1}{8}O)}{100},$$

während man für Braunkohlen (Torf und Holz) die Formel

$$q = \frac{8080\,C + 29633\,H_1 - 637\,(W + W_1)}{100}$$

benützt. In diesen Gleichungen bedeutet:

C den Prozentgehalt an Kohlenstoff
H „ „ „ Wasserstoff
O „ „ „ Sauerstoff
H_1 „ „ „ disponiblem Wasserstoff*) ($H_1 = H - \frac{1}{8}O$)
W „ „ „ chemisch gebundenem Wasser*) ($W = \frac{9}{8}O$)
W_1 „ „ „ hygroskopischem Wasser
8080 die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes (nach Favre und Silbermann)
34600 „ „ des Wasserstoffes zu flüssigem Wasser (nach Berthelot)
29633 „ „ des Wasserstoffes zu Wasserdampf
637 „ Verdampfungswärme des Wassers.

*) Alle Kohlen enthalten — auch im getrockneten Zustande — noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Man glaubte nun früher, daß dieser Sauerstoff

Digitized by Google

Enthält eine Kohle auch sogenannten „schädlichen“ oder „verbrennlichen“ Schwefel, d. h. Schwefel in einer anderen Form als Sulfat, so entwickelt auch dieser bei der Verbrennung Wärme. Um diese Wärmeentwicklung gleichfalls zu berücksichtigen, wird zu obigen Ausdrücken noch das Produkt aus dem Prozentgehalte an Schwefel (S) und $\frac{2500}{100}$ Cal. addiert.

b) Heizwertbestimmung nach Berthier*).

Die Berthier'sche Methode beruht auf der Bestimmung der zur vollständigen Verbrennung eines Brennstoffes nötigen Sauerstoffmenge, und stützt sich auf das sogenannte Welter'sche Gesetz, dessen Unrichtigkeit jedoch schon lange nachgewiesen ist. Daß diese Methode trotzdem noch immer hin und wieder in Gebrauch ist, verdankt sie ihrer außerordentlichen Einfachheit. Welter glaubte, daß bei der Verbrennung einer und derselben Sauerstoffmenge mit beliebigen anderen Elementen stets dieselbe Wärmemenge entwickelt werde. Dies ist aber nicht der Fall, denn es entwickelt 1 *kg* Sauerstoff bei seiner Verbindung mit:

Kohlenstoff	zu Kohlensäure	3030 Cal.
Wasserstoff	„ flüssigem Wasser	4272 „
„	„ Wasserdampf	4192 „

Da man der Berechnung des Heizwertes nach Berthier jene Wärmemenge zu Grunde legt, welche der Verbrennung von Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlensäure entspricht, so müssen die hieraus abgeleiteten Werte im allgemeinen zu niedrig ausfallen, und dieser Fehler muß um so größer werden, je mehr disponiblen Wasserstoff das Brennmaterial enthält.

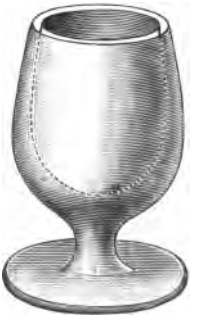


Fig. 29.

Berthier führte die nach ihm benannte Probe in folgender Weise aus: 1 *g* (von Graphit 0·5 *g*) des betreffenden, möglichst zerkleinerten Brennmateriales wird genau abgewogen, mit 40—50 *g* feinster, durch Seide gesiebter und von metallischen Teilchen befreiter Bleiglätte innig gemischt und in eine Probiertute

mit einem Teile des Wasserstoffes verbunden, als „chemisch gebundenes Wasser“ in der Kohle enthalten sei; den Wasserstoffüberschuß aber bezeichnete man als disponiblen Wasserstoff.

*) Diese und die folgenden Methoden der Heizwertbestimmung werden heutzutage nur mehr dort ausgeführt, wo alle Mittel fehlen, um eine direkte Bestimmung im Kalorimeter oder eine Elementaranalyse ausführen zu können. Wenn sie hier dennoch kurz besprochen werden, so geschieht es nur der Vollständigkeit wegen und um zu zeigen, in welcher Weise man sich in technischen Fragen helfen kann.

Digitized by Google

(Fig. 29) gefüllt. Über diese Mischung gibt man noch 20—25 *g* Bleiglätte, setzt die Tute vorsichtig in einen geeigneten, zur Rotglut erhitzten Muffel- oder Windofen (im Notfalle genügt selbst ein gut ziehender gewöhnlicher Herd), bedeckt mit einem Deckel, und erhitzt möglichst rasch zur Rotglut; in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist die Operation vollendet. Hiebei wurde die Bleiglätte entsprechend der vorhandenen Brennmaterialmenge unter Oxydation der letzteren zu metallischem Blei reduziert:

$$2\,PbO + C = 2\,Pb + CO_2.$$

Man kann somit aus dem Gewichte des entstandenen metallischen Bleies die an den Brennstoff abgegebene Sauerstoffmenge berechnen. Man nimmt nun die Tute aus dem Ofen, stößt sie mehrmals kurz auf, um etwa in der geschmolzenen Glätte verteilte Bleikügelchen mit der am Boden der Tute angesammelten Bleimasse zu vereinigen und läßt erkalten. Nun wird die Tute zerschlagen, der Bleikuchen („König" genannt) durch Abbürsten mit einer Drahtbürste von der anhängenden Glätte gereinigt und die abgeschlagene Glätte nach etwa darin zurückgebliebenen Bleikörnchen durchsucht. Von den besonderen Vorsichtsmaßregeln, welche man zu dem Zwecke anwendet, um möglichst genaue Resultate zu erhalten, wollen wir hier absehen.

Bei der Berechnung des Heizwertes wird der vorhandene Wasserstoff unberücksichtigt gelassen, d. h. man nimmt an, daß der von der Glätte abgegebene Sauerstoff gänzlich an Kohlenstoff gebunden worden sei. Da nun 1 *kg* Kohlenstoff etwa 34 *kg* Blei reduziert und bei seiner Verbrennung 8080 Kalorieen liefert, braucht man das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus nur durch 34 zu dividieren und mit 8080 zu multiplizieren, um den absoluten Heizwert des untersuchten Brennstoffes zu finden. Ein Schwefelgehalt der Kohlen müßte speziell ermittelt und in Rechnung gebracht werden.

Es wurden verschiedene Modifikationen der Berthier'schen Probe vorgeschlagen. So empfahl Forchhammer statt Bleiglätte Bleioxychlorid anzuwenden; Munroe bedient sich eines eisernen, einseitig verschraubten Gasrohres statt der Probiertuten, während Strohmeyer das Brennmaterial mit Kupferoxyd oxydiert, den Rückstand mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt und das hiebei entstehende Eisenchlorür durch Titration bestimmt.

c) Sonstige empirische Methoden der Brennwertbestimmung.

Einen Schritt weiter tat Dr. Otto Gmelin*), dessen empirische Formel gestützt auf wenige einfache Operationen weit besser stimmende Werte gibt, als das Berthier'sche Verfahren.

*) Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenw. 1886, p. 365.

Digitized by Google

Gmelin ging von der Ansicht aus, daß die Kohlen Gemische verschiedener chemischer Verbindungen darstellen, die sich voneinander nicht nur chemisch, sondern offenbar auch durch ihre physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Er griff nun eine solche physikalische Eigenschaft, das Vermögen hygroskopisches Wasser zurückzuhalten, heraus, und gründete hierauf seine empirische Formel:

$$q = [100 - (H_2O + \text{Asche})]\,80 - C \cdot 6\,H_2O$$

in welcher „H_2O" den hygroskopischen Wasser-, „Asche" den Aschengehalt des Brennstoffes in Prozenten und C einen Koeffizienten vorstellt, der sich mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Kohle ändert, und folgende Werte hat:

hygroskopisches Wasser	unter	3%			C = − 4
„	zwischen	3%	und	4·5%	„ = + 6
„	„	4·5%	„	8%	„ = + 12
„	„	8·5%	„	12%	„ = + 10
„	„	12%	„	20%	„ = + 8
„	„	20%	„	28%	„ = + 6
„	über	28%			„ = + 4

Sieben Jahre später hat der Verfasser*) durch Heranziehung anderer, einfacher, rasch und leicht auszuführender Versuche Daten zu gewinnen gesucht, welche unabhängiger von zufälligen äußeren Verhältnissen sind, als der Feuchtigkeitsgehalt, aber gleichfalls zur näheren chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe, also auch zu ihrer Verbrennungswärme in Beziehung stehen.

Er wählte dazu das Verhalten der Brennstoffe bei der trockenen Destillation sowie die Bestimmung des zu ihrer vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffes. Der Vorgang hiebei ist folgender:

Eine Partie des feingepulverten Brennstoffes (etwa 1 *g*) wird in einem Platintiegel eingewogen und — nach Bestimmung des Nässegehaltes (W) durch Trocknen bei 100° — im bedeckten Platintiegel unter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaßregeln so lange erhitzt, als noch brennbare Gase entweichen. Der in Prozenten ausgedrückte Gewichtsverlust repräsentiert die Gasgiebigkeit (G). Der Rückstand, dessen prozentische Menge mit P bezeichnet werden möge, wird nun (im offenen, schief gestellten Tiegel) vollständig verascht, wodurch man den Aschengehalt (A) und den Gehalt an fixem Kohlenstoff oder Kokskohlenstoff (K) — der aber noch immer kleine Mengen von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthält, die jedoch vernachlässigt werden können — ermittelt.

*) Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenw. 1893, Nr. 33.

Digitized by Google

Gruppe	I	II	III	IV
Gasgiebigkeit des trockenen und aschenfreien Brennstoffes	0—33%	33—47·5%	47·5—75%	75—100%
$\frac{S_g}{S_k}$	Werte des Koeffizienten C			
0·30	3730	4220	4900	—
0·35	3540	4010	4600	—
0·40	3380	3850	4350	—
0·45	**3250**	3710	4170	—
0·50	3150	**3600**	4020	—
0·54	3086	3512	**3932**	—
0·55	3070	3490	3910	—
0·60	3000	3400	3820	—
0·70	2900	3280	3690	5050
0·80	2850	3210	3600	4815
0·90	2850	3166	3558	4619
1·00	2850	3130	3550	4480
1·5	—	2955	3550	4230
2·0	—	—	3550	4170
2·5	—	—	—	4120
3·0	—	—	—	4070
3·5	—	—	—	4020
4·0	—	—	—	3970
4·5	—	—	—	3920
5·0	—	—	—	3870
5·5	—	—	—	3820
6·0	—	—	—	3770

Seither sind noch folgende empirische Formeln in Vorschlag gekommen:

Von G. Arth:*)

$$q = \frac{34500\,(H - \frac{1}{8}\,O) + 8080\,C + 2162\,S}{100}$$

Von E. Gontal**): eine Modifikation der Jüptner'schen Formel):

$$q = 8150\,C + A.\,M.$$

M ist der Gehalt an flüchtigen Stoffen, A ist ein Koeffizient, dessen Wert sich aus folgender Zusammenstellung ergibt:

*) Bull. de la Soc. chimique. 13, p. 820.

**) Revue de Chimie industrielle, 7, Nr. 75.

Digitized by Google

Flüchtige Stoffe	= 2 bis 15%	A = 13000
	= 15 „ 30%	= 10000
	= 30 „ 35%	= 9500
	= 35 „ 40%	= 9000

Verbandsformel (angenommen vom Vereine deutscher Ingenieure und dem internationalen Verbande der Dampfkessel-Überwachungsvereine):

$$q = (8000\,C + 2900\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2500\,S - 600\,W)\,\frac{1}{100}.$$

Hierin ist W = Gehalt an hygroskopischem Wasser.

Nach L. C. Wolff*) betragen die Abweichungen gegen die direkte kalorimetrische Bestimmung:

Bei Steinkohlen	± 2%
„ Braunkohlen	± 5%
„ Torf	± 8%
„ Zellulose	— 7·9%
„ Holz	± 12%

Von D. Mendeléeff**):

$$q = 81\,C + 300\,H - 26\,(O - S).$$

D. de Paepe***) ersetzt in der Gontal'schen Formel den Ausdruck M (Gehalt an flüchtigen Stoffen) durch $\frac{100\,M}{M + C}$.

Übungsthemen:

Übung in der Handhabung verschiedener Verbrennungs-Kalorimeter; Bestimmung des Wasserwertes und der Fehlergrenze.

Vergleichende Bestimmung der Verbrennungswärme nach verschiedenen Methoden.

Umrechnung der Verbrennungswärmen bei konstantem Volum auf jene bei konstantem Druck und umgekehrt.

Berechnung von Verbrennungswärmen für gegebene Verbrennungstemperaturen.

---

*) Ztschr. Ver. deutscher Ing. **41**, p. 763—768.

) Jour. d. russ. chem. phys. Gesellschaft, **29, p. 144; Nature, **56**, p. 186.

***) Bull. de l'Ass. Belge des Chimistes.

Digitized by Google

VI. Kapitel.

Unvollständige Verbrennung.

Die vollständige Verbrennung der in der Feuerungstechnik benützten Brennmaterialien liefert Kohlensäure und Wasser. Ist die chemische Zusammensetzung des Brennstoffes bekannt, so ist es leicht, die Sauerstoffmenge zu berechnen, welche theoretisch gerade hinreichen würde, um vollständige Verbrennung zu erzielen. Sie wird als die zur vollständigen Verbrennung nötige theoretische Sauerstoffmenge bezeichnet.

Nun ist die durchschnittliche Zusammensetzung der trockenen, kohlensäurefreien Luft:

Sauerstoff	21 Vol. %	— 23 Gew. %
Stickstoff	79 Vol. %	— 77 Gew. %
	100	100

und es ist daher leicht auch die zur vollständigen Verbrennung erforderliche theoretische Luftmenge zu berechnen.*)

In Wirklichkeit reicht jedoch diese theoretische Luftmenge nicht hin, um vollständige Verbrennung zu erzielen, und man muß daher zu diesem Zwecke einen Luftüberschuß anwenden, dessen Größe im Verhältnisse zur theoretischen Luftmenge angegeben wird.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt teils in der schwierigen und daher oft unvollständigen Vermischung der zu verbrennenden

---

*) In vielen Fällen genügt eine annähernde Rechnung, indem man annimmt, daß die Luft aus 20 Vol. % Sauerstoff und 80 Vol. % Stickstoff ($O_2 + 4N_2$) besteht. (Gruner rechnet in der Luft auf 1 Gewichtsteil Sauerstoff, 3·33 Gewichtsteile Stickstoff).

Der Kohlensäuregehalt der Luft schwankt zwischen 0·04 und 0·06%. In Räumen, in welchen sich andauernd viele Tiere oder Menschen aufhalten, kann er bis 0·5, ja bis 0·9 Vol. % steigen.

Der Wassergehalt der Luft ist großen Schwankungen unterworfen. Mit Feuchtigkeit gesättigte Luft enthält pro 1 m^3:

bei	— 10° C	2·284 g H_2O	bei + 25° C 22·848 g H_2O
	0° C	4·871 g H_2O	+ 30° C 30·095 g H_2O
	+ 5° C	6·795 g H_2O	+ 35° C 39·252 g H_2O
	+ 10° C	9·362 g H_2O	+ 40° C 50·700 g H_2O
	+ 15° C	12·746 g H_2O	+ 100° C 588·730 g H_2O
	+ 20° C	17·157 g H_2O	

Es kommt übrigens ebenso selten vor, daß die Luft mit Feuchigkeit gesättigt ist, als daß der Wassergehalt derselben nur $\frac{1}{10}$ der zur Sättigung erforderlichen Menge beträgt.

Bei Heizversuchen ist es nötig, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu bestimmen, wozu man Hygrometer oder Psychrometer benützt.

Digitized by Google

Gase (Flammengase) mit der Verbrennungsluft, teils im Auftreten unvollständig verlaufender Reaktionen.

Die unvollständige Verbrennung kann somit verschiedene Produkte liefern, wie folgende Beispiele zeigen:

$$C + O \begin{cases} CO \text{ oder} \\ \frac{1}{2}(CO_2) + \frac{1}{2} C \end{cases}$$

$$C_2H_4 + O_4 \begin{cases} 2\,CO_2 + 2\,H_2 \text{ oder} \\ 2\,CO + 2\,H_2O \end{cases}$$

$$C_2H_4 + O \text{ kann geben} \begin{cases} CO + CH_4 \text{ oder} \\ CO + C + 2\,H_2 \text{ oder} \\ C_2H_2 + H_2O. \end{cases}$$

u. s. w.

Die Zahl der verschiedenen Reaktionen, die gleichzeitig nebeneinander auftreten können und sich daher gegenseitig beschränken, ist oft sehr groß. Sie hängt ebenso, wie die Menge der durch diese Reaktionen gebildeten Produkte von den Bedingungen ab, unter welchen die Reaktionen verlaufen. Diese Erscheinungen folgen bestimmten Gesetzen,*) die kurz angeführt werden mögen.

In allen diesen Fällen spricht man von einem chemischen Gleichgewichte, das von gewissen Bedingungen, den Gleichgewichtsbedingungen, abhängig ist. Solche Gleichgewichtsbedingungen sind: Temperatur, Druck, elektrischer Zustand, das gegenseitige Verhältnis der vorhandenen Elementarbestandteile oder die Konzentration. Je nachdem sich nun diese Gleichgewichtsbedingungen ändern, vollzieht sich auch eine Änderung dieses Gleichgewichtszustandes selbst in einem oder im anderen Sinne, und zwar dem folgenden qualitativen Gesetze entsprechend, das zuerst von Henry Le Chatelier formuliert wurde:

Jede Änderung eines Gleichgewichtsfaktors bewirkt eine Umwandlung im Systeme nach jener Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Änderung im entgegengesetzten Sinne erfährt.

Dieser Satz wird deutlicher, wenn wir ihn in die folgenden zerlegen:

1. Jede Temperaturerhöhung bewirkt eine Umwandlung, welche die Temperatur des Systemes zu erniedrigen strebt (bei der also Wärme absorbiert wird) und umgekehrt.

Beispiele:

a) Dissoziation:

$$CO_2 \rightarrow CO + O - 68{\cdot}2 \text{ Cal.}$$
$$H_2O \rightarrow H_2 + O - 58{\cdot}2 \text{ „}$$

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, II. Teil.

Digitized by Google

Bei beiden Reaktionen wird Wärme gebunden; sie werden somit beide durch Temperaturerhöhungen hervorgerufen oder befördert:

Hingegen wird die Reaktion:

$$2\,CO \rightarrow C + CO_2 + 42{\cdot}0\ \text{Cal.},$$

bei welcher also Wärme frei wird, durch Temperaturerniedrigung begünstigt. Kohlenoxyd wird daher bei hohen Temperaturen stabiler sein, als bei niedrigen. Diese Reaktion verläuft bei Gegenwart von Platin, Eisen und besonders von Nickel in feiner, schwammförmiger Verteilung vollständig in der Nähe von 300° C.

b) Unvollständige Reaktionen:

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O - 10\ \text{Cal.}$$
$$CH_4 + CO \rightarrow C_2H_2 + H_2O - 39\ \text{„}$$

Bei beiden Reaktionen findet Wärmeabsorption statt; sie werden daher durch Temperaturerhöhung hervorgerufen oder begünstigt. Es wird also bei niederer Temperatur mehr $CO_2 + H_2$ oder $CH_4 + CO$, bei hoher Temperatur hingegen mehr $CO + H_2O$ oder $C_2H_2 + H_2O$ vorhanden sein.

Die umgekehrten Schlußfolgerungen gelten beispielsweise für die Reaktion:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 10\ \text{Cal.}$$

Diese Reaktion wird durch tiefere Temperaturen begünstigt.

2. Jede Erhöhung des äußeren Druckes bewirkt eine Gleichgewichtsänderung, durch welche der Druck vermindert wird und umgekehrt.

Beispiele:

a) Dissoziation:

$$2\,CO_2 \rightarrow 2\,CO + O_2$$
$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$$

Durch die Dissoziation von CO_2 oder H_2O wird das Volum, oder bei konstantem Volum der Druck, um die Hälfte vergrößert. Die Dissoziation wird somit mit sinkendem Drucke zu-, mit wachsendem Drucke aber abnehmen.

b) Unvollständige Reaktionen:

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + C.$$

Das Volum des festen Kohlenstoffes ist so klein, daß es vernachlässigt werden kann;*) hingegen ist das Volum (also bei konstantem Volum der Druck) der gebildeten CH_4 nur halb so groß, als jenes der ursprünglichen Mischung von C_2H_2 und H_2. Der Verlauf der Reaktion wird somit durch wachsenden Druck begünstigt. Dies zeigt

*) Überdies tritt ja C in der Gasphase nicht auf.

Digitized by Google

sich bei der Explosion in geschlossenen Gefäßen, wobei die Menge von CH_2 und C mit dem Drucke wächst.

Das Gleichgewicht:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

ist, wenn das Wasser in Dampfform auftritt, weil auf beiden Seiten dasselbe Volum, also auch derselbe Druck vorhanden ist, vom Drucke unabhängig.

Die Reaktion:

$$2CO = C + CO_2$$

wird durch abnehmenden Druck verringert, weil das Volum, also auch der Druck von CO_2 nur halb so groß ist, als jener von 2 CO.

3. Jede Vergrößerung der Konzentration eines Körpers in einem Systeme bewirkt eine Veränderung des Gleichgewichtszustandes, bei welchem eine gewisse Menge dieses Körpers verschwindet und umgekehrt (Massenwirkung).

Der quantitative Ausdruck für die Beziehungen zwischen dem chemischen Gleichgewichte und den Gleichgewichtsbedingungen (Gleichgewichtsfaktoren) ist ein verschiedener, je nachdem es sich um das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur, oder allgemein um das Gleichgewicht bei beliebiger Temperatur handelt. Für ersteren Fall, d. i. für das isotherme Gleichgewicht gilt das Massengesetz, für den zweiten allgemeinen Fall aber die Van't Hoff'sche Gleichung (bei räumlichen Konzentrationen) oder die Le Chatelier'sche Gleichung (für numerische Konzentrationen).*)

Dort, wo es sich um Gasgemische handelt, ist die letztere Form aus dem Grunde vorzuziehen, weil die numerische Konzentration unmittelbar aus der volumprozentischen Zusammensetzung der Gase hervorgeht.

Im folgenden wollen wir ein Beispiel betrachten, welches für die Zwecke der Feuerungstechnik besonderes Interesse besitzt: die

Dissoziation der Kohlensäure:

Die Kohlensäure zerfällt bei hohen Temperaturen nach der Gleichung:

$$CO_2 \rightleftarrows CO + \tfrac{1}{2}(O_2).$$

Die Le Chatelier'sche Gleichung lautet in allgemeiner Form:

$$\frac{1}{R}\int \frac{Q_T\, dT}{T^2} + (N'' - N')\, l.P + \Sigma n_2\, l.C_2 - \Sigma n_1\, l.C_1 = \text{Konst.}$$

*) Siehe Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, II. Teil.

Digitized by Google

Hierin ist Q_T die Wärmetönung der Reaktion bei der Temperatur T, P der Druck, unter dem sich das System befindet, N'' und N' die Anzahl der in der Reaktionsgleichung auf der rechten, beziehungsweise linken Seite vorkommenden Moleküle, n_1 und n_2 sowie C_1 und C_2 aber die Anzahl von Molekülen, beziehungsweise die Konzentrationen der verschiedenen in der Reaktionsgleichung vorkommenden Stoffe, wobei sich die Indizes 1 und 2 auf Anfangs- und Endsystem beziehen.

Benützen wir, was die Rechnung vereinfacht, statt der natürlichen, gemeine Logarithmen und setzen wir $\frac{1}{R} = 500$ ein, so können wir unsere allgemeine Gleichung schreiben:

$$500 \int \frac{Q_T \cdot dT}{T^2} + 2{\cdot}3026\,(N'' - N')\log P + 2{\cdot}3026\,(\Sigma\, n_2 \log C_2 - \Sigma\, n_1 \cdot \log \cdot C_1) = \text{Konst.}$$

Nun ist

$$N'' - N' = 1{\cdot}5 - 1 = 0{\cdot}5$$

und

$$\Sigma\, n_2 \log \cdot C_2 - \Sigma\, n_1 \log \cdot C_1 = \log \cdot K = \log \cdot \frac{(\overline{C}_{CO})\,(\overline{C}_{O_2})^{1/2}}{(\overline{C}_{CO_2})}.$$

Setzen wir die Gesamt-Konzentration des Systemes nach Eintritt des Gleichgewichtes = 1, so ist

$$\overline{C}_{CO_2} + \overline{C}_{CO} + \overline{C}_{O_2} = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1$$

Unter der Voraussetzung, daß kein überschüssiger Sauerstoff vorhanden sei, folgt überdies aus der Reaktionsgleichung:

$$\overline{C}_{O_2} = \frac{1}{2}\,\overline{C}_{CO} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2$$

Nennen wir das Verhältnis x zwischen der dissoziierten Kohlensäure (d. i. dem gebildeten Kohlenoxyd), und jener CO_2-Menge, welche vorhanden sein würde, wenn keine Dissoziation eingetreten wäre d. i. also $\overline{C}_{CO} + \overline{C}_{CO_2}$, den Dissoziationskoeffizienten,*) so ist

$$x = \frac{\overline{C}_{CO}}{\overline{C}_{CO} + \overline{C}_{CO_2}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt:

$$\overline{C}_{CO_2} + \frac{3}{2}\,\overline{C}_{CO} = 1,$$

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, II, p. 36.

Digitized by Google

$$\overline{C}_{CO_2} = 1 - \frac{3}{2}\overline{C}_{CO},$$

also

$$x = \frac{\overline{C}_{CO}}{1 - \frac{3}{2}\overline{C}_{CO} + \overline{C}_{CO}} = \frac{\overline{C}_{CO}}{1 - \frac{1}{2}\overline{C}_{CO}}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$x - \frac{x}{2}\overline{C}_{CO} = \overline{C}_{CO}$$

oder

$$\overline{C}_{CO} = \frac{x}{1 + \frac{x}{2}} = \frac{2x}{2 + x},$$

$$\overline{C}_{O_2} = \frac{x}{2 + x},$$

und

$$\overline{C}_{CO_2} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{2x}{(2 + x)} = \frac{2(1 - x)}{(2 + x)}.$$

Durch Einsetzen dieser drei Werte erhält man:

$$\log . K = \log . \frac{(\overline{C}_{CO})\,(\overline{C}_{O_2})^{1/2}}{(\overline{C}_{CO_2})}$$

$$= \frac{x^{3/2}}{(1 - x)\,(2 + x)^{1/2}}.$$

Zur Ermittlung der Konstanten dienen folgende von Henry Sainte-Claire-Deville herrührende Beobachtungen:

$$P = 1 \text{ at}$$
$$T = 3000 + 273 = 3273$$
$$x = 0{\cdot}40.$$

Nehmen wir mit Le Chatelier die Wärmetönung der Reaktion $CO + O \rightarrow CO_2$ als unabhängig von der Temperatur an,*) und setzen $Q = 68{\cdot}2$ Cal., so erhalten wir:

$$500 \int \frac{68{\cdot}2\, d\,T}{T^2} + 1{\cdot}1513 \log . P + 2{\cdot}3026 \log . \frac{x^{3/2}}{(1 - x)\,(2 + x)^{1/2}} =$$
$$= \text{Konst.}$$

oder, weil für $P = 1$ at $\log P = 0$ wird:

$$\text{Konst.} = - \frac{500 \times 68{\cdot}2}{3273} + 2{\cdot}3026 \log . \frac{(0{\cdot}4)^{3/2}}{0{\cdot}6\,(2{\cdot}4)^{1/2}} =$$
$$= - 11{\cdot}7192.$$

*) Was ja allerdings nicht strenge richtig, in erster Annäherung aber immerhin zulässig ist.

Digitized by Google

Es ist also

$$-\frac{34100}{T} + 1{\cdot}1513 \log.P + 2{\cdot}3026 \log K = -11{\cdot}7194$$

oder

$$\log K = \left(\frac{34100}{T} - 11{\cdot}7192 - 1{\cdot}1513 \log P\right)\frac{1}{2{\cdot}3026} =$$

$$= \frac{14809}{T} - 5{\cdot}0895 - 0{\cdot}5 \log.P.$$

Hieraus berechnet Le Chatelier folgende Werte von x:

Temperatur °C	Druck in Atmosphären					
	0·001	0·01	0·1	1	10	100
1000	0·007	0·003	0·0013	0·0006	0·0003	0·00015
1500	0·07	0·035	0·017	0·008	0·004	0·002
2000	0·40	0·125	0·08	0·04	0·03	0·025
2500	0·81	0·60	0·40	0·19	0·09	0·04
3000	0·94	0·80	0·60	0·40	0·21	0·10
3500	0·96	0·85	0·70	0·53	0·32	0·15
4000	0·97	0·90	0·80	0·63	0·45	0·25

Die Resultate dieser Berechnungen stimmen mit den Beobachtungen überein, die bei etwa 1500° C über die Dichte der Kohlensäure gemacht wurden.

Bedenkt man, daß es sich hier um den Partialdruck der Kohlensäure handelt, so kann man aus vorstehender Tabelle folgende für die Praxis wichtige Schlußfolgerungen ziehen:

1. Schmelzöfen. In Schmelzöfen erreicht die Temperatur höchstens 2000° C und der Partialdruck der Kohlensäure im Maximum etwa 0·2 at. Letztere ist somit nur zu etwa 5% dissoziiert, wodurch die Leistungsfähigkeit der Öfen zwar nicht unmerklich, aber doch nur ziemlich unbedeutend (höchstens um $\frac{1}{20}$) verringert wird. Diese Verringerung wird dadurch noch kleiner, daß man es in praxi ja stets mit einem Luft- (also auch Sauerstoff-) Überschusse zu tun hat, wodurch die Dissoziation der Kohlensäure noch weiter zurückgedrängt wird.

2. Leuchtflammen. Die helleuchtende Flammenzone, in welcher die Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes erfolgt,

Digitized by Google

scheint bei gewöhnlichen Flammen eine Temperatur von etwa 2000° C, bei Regenerativbrennern aber eine noch höhere zu besitzen. Der CO_2-Partialdruck sinkt aber zufolge des hohen Wasserstoffgehaltes der Beleuchtungsstoffe unter 0·1 at. Der Dissoziationsgrad kann somit 10% übersteigen, und die Flammentemperatur sinkt dementsprechend. Die Leuchtkraft aber, die viel schneller als die Temperatur wächst, wird noch weit stärker herabgedrückt. Bei Leuchtflammen spielt somit die Dissoziation eine beachtenswerte Rolle.

3. Explosivstoffe. Ihre Verbrennungstemperatur übersteigt nur selten 2500° C und erreicht nie 3000°. Da ferner der Druck der Kohlensäure hier nach Tausenden von Atmosphären zählt, ist hier die Dissoziation ohne jeden Einfluß.

NB. Wenn man die Gleichgewichtsgleichungen für Explosivstoffe anwendet, so darf man — weil es sich hier um sehr große Drucke handelt — nicht mehr das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz in Anwendung bringen ($P V = n R T$), sondern man muß — ähnlich wie Dühring*) — in die Gasgleichung ein Co-Volum b einführen, so daß man hat

$$P (V - b) = n R T.$$

Für die Dissoziation des Wasserdampfes gilt ganz Ähnliches, nur ist dieselbe bei gleicher Temperatur innerhalb der uns hier interessierenden Temperaturgrenzen noch geringer als die der Kohlensäure.

Wie wir früher gesehen haben, ist, wenn kein Sauerstoffüberschuß vorhanden,

$$\overline{C}_{CO} = \frac{2x}{2+x}, \quad \text{darin Sauerstoff} = \frac{x}{2+x}$$

$$\overline{C}_{O_2} = \frac{x}{2+x}, \quad \text{„} \quad \text{„} \quad = \frac{x}{2+x}$$

und $$\overline{C}_{CO_2} = \frac{2(1-x)}{(2+x)}, \quad \text{„} \quad \text{„} \quad = \frac{2(1-x)}{2+x}$$

$$\text{Summe} = \frac{2}{2+x}.$$

Haben wir nun das $n+1$fache Sauerstoffquantum, so lautet die Reaktionsgleichung:

$$CO_2 + (n)O_2 = CO + \left(n + \frac{1}{2}\right)O_2$$

und wir haben nach eingetretenem Gleichgewichte

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, I, p. 27.

Digitized by Google

$$\begin{array}{rl} x' & \text{Mole CO} \\ (1-x') & \text{„ } CO_2 \\ \left(\frac{x'}{2}+n\right) & \text{„ } O_2 \\ \hline \Sigma = 1+\frac{x}{2}+n & \text{Mole} \end{array}$$

und daher:

$$\overline{C}_{CO} = \frac{x'}{1+\frac{x'}{2}+n} = \frac{2x'}{2+x'+2n},$$

$$\overline{C}_{O_2} = \frac{\frac{x'}{2}+n}{1+\frac{x'}{2}+n} = \frac{x'+2n}{2+x'+2n},$$

$$\overline{C}_{CO_2} = \frac{1-x'}{1+\frac{x'}{2}+n} = \frac{2(1-x')}{2+x'+2n}.$$

Es wird somit

$$K = \frac{(\overline{C}_{CO})(\overline{C}_{O_2})^{1/2}}{(\overline{C}_{CO_2})}$$

$$= \frac{\frac{2x'}{2+x'+2n}\left(\frac{x'+2n}{2+x'+2n}\right)^{1/2}}{\frac{2(1-x')}{2+x'+2n}}$$

$$= \frac{x'\left(\frac{x'+2n}{2+x'+2n}\right)^{1/2}}{1-x'}$$

$$= \frac{x'^{3/2}+x'(2n)^{1/2}}{(1-x')(2+x'+2n)^{1/2}}.$$

Da nun K denselben Wert haben muß wie im früheren Falle, so können wir setzen:

$$\frac{x^{\frac{3}{2}}}{(1-x)(2+x)^{\frac{1}{2}}} = \frac{x'^{\frac{3}{2}}+x'(2n)^{\frac{1}{2}}}{(1-x')(2+x'+2n)^{\frac{1}{2}}}.$$

Hätten wir die doppelte theoretische Sauerstoffmenge angewendet, so wäre $n=1$ und wir hätten daher

$$\frac{x^{\frac{3}{2}}}{(1-x)(2+x)^{\frac{1}{2}}} = \frac{x'^{\frac{3}{2}}+x'\sqrt{2}}{(1-x')(2+x'+2)^{\frac{1}{2}}}$$

Digitized by Google

$$= \frac{x'^{\frac{3}{2}} + x' \sqrt{2}}{(1-x')(4+x')^{\frac{1}{2}}}$$

$$= \frac{x'^{\frac{3}{2}} + 1{\cdot}4142\, x'}{(1-x')(4+x')^{\frac{1}{2}}}.$$

Wir haben früher für 2000° C und 0·2 at. Partialdruck der Kohlensäure $x = 0{\cdot}05$ gefunden. Setzen wir diesen Wert ein, so erhalten wir:

$$\frac{0{\cdot}05^{\frac{3}{2}}}{0{\cdot}95\,(2{\cdot}05)^{\frac{1}{2}}} = 0{\cdot}000092 =$$

$$= \frac{x'^{\frac{3}{2}} + 1{\cdot}4142\, x'}{(1-x')(4+x')^{\frac{1}{2}}},$$

eine Gleichung, welche x' zu berechnen gestattet. Ohne diese Berechnung wirklich auszuführen, sehen wir schon, daß x' kleiner als x ausfallen muß.

VII. Kapitel.

Verbrennungstemperatur.

Bekanntlich versteht man unter pyrometrischem Heizeffekt jene Maximaltemperatur, welche ein Brennstoff geben könnte, wenn er mit dem theoretischen Luftquantum vollständig und ohne alle Wärmeverluste verbrennen würde. Er berechnet sich im allgemeinen nach der Gleichung:

$$\pi = \frac{q}{\Sigma c \,.\, p},$$

worin q die bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge, und c, bezw. p die spezifische Wärme, resp. die Menge der in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Bestandteile darstellt. Diese Temperatur kann jedoch in Wirklichkeit nie erzielt werden.

Die Temperaturen, welche man in industriellen Feuerungen wirklich erreicht, hängen von folgenden Faktoren ab:

1. Von der Wärmemenge, welche die Brennstoffe liefern. Sie zerfällt in

a) die Wärme der Verbrennung selbst, und

b) jene der vorhergehenden Erwärmung, d. i. den Wärmeinhalt der Körper, mit welchem sie in die Feuerung eintreten.

Digitized by Google

2. Von der durch die Verbrennungsprodukte entführten Wärme, die sowohl freie, sensible, als latente sein kann (hieher gehört z. B. das aus den Hochöfen entweichende Kohlenoxyd).

3. Von der durch Strahlung (und Leitung) verlorenen Wärme.

4. Von jener Wärmemenge, welche die zu bearbeitenden Körper entwickeln oder aufnehmen.

5. Von jener Wärmemenge, welche zur Bildung und Ausdehnung der in der Feuerung auftretenden Gase dient (äußere Arbeit).

Zwischen allen diesen Größen besteht eine Relation, die sich aus dem Prinzipe der Erhaltung der Energie ergibt. Sie lautet: Geht man von Brennstoff, Luft und zu bearbeitenden Substanzen im Anfangszustande aus, so ist die Summe aller in die Feuerung eingeführten oder in derselben produzierten Wärmemengen, welche zur Erreichung eines bestimmten Endzustandes (der Verbrennungsprodukte und bearbeiteten Materialien) dienen, von der Reihenfolge der Umwandlungen unabhängig und allein durch den Anfangs- und Endzustand bedingt.

Man kann daher die Wärmemengen gleichsetzen, welche einerseits dem Ofen zugeführt, anderseits aber demselben entnommen wurden:

In den Ofen gebrachte oder dort erzeugte Wärme = Dem Ofen entnommene Wärme.

Diese Wärmemengen lassen sich in folgender Weise zerlegen:

1. Von Brennstoff, Luft und zu bearbeitenden Körpern (vermöge ihrer Temperatur) in den Ofen gebrachte Wärme +
2. Wärme der Verbrennung +
3. Reaktionswärme der zu bearbeitenden Stoffe.

=

4. Abkühlungswärme (= Wärmeinhalt) der Rauchgase +
5. Abkühlungswärme (= Wärmeinhalt) der bearbeiteten Stoffe +
6. Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung.

Nachdem man im allgemeinen den absoluten Wärmeinhalt der Materialien in dem Zustande, wie sie in den Ofen kommen oder wie sie denselben verlassen, nicht bestimmen kann, muß man sich damit begnügen, denselben in Bezug auf einen gewissen Normalzustand — den man als Basis der Rechnungen benützt — anzugeben. Als solchen wählt man gewöhnlich die Temperatur des schmelzenden Eises.

Denken wir uns nun einen idealen Ofen, der absolut keine Wärme durchläßt und in welchem keine Bearbeitungsprodukte

Digitized by Google

vorhanden sind. Führen wir in diesen Ofen Brennmaterialien und Luft von einer bestimmten Temperatur (etwa 0° C) ein, lassen dieselben verbrennen und kühlen dann die Verbrennungsgase wieder auf die Anfangstemperatur (0° C) ab, so gilt die Gleichung:

Verbrennungswärme = Abkühlungswärme.

Die Verbrennungswärme ist uns nach dem früher Gesagten bekannt. Die Abkühlungswärme aber ist der Unterschied des Wärmeinhaltes der Verbrennungsprodukte bei der Temperatur, mit welcher sie den Ofen verlassen, und bei der Anfangstemperatur (hier 0° C), bis zu welcher wir dieselben schließlich wieder abgekühlt denken. Bei unserem idealen Ofen sind die Verbrennungs- und die Abkühlungswärmen gleich; die Verbrennungsprodukte verlassen offenbar den Ofen mit der Verbrennungstemperatur, und diese läßt sich, wie wir bald sehen werden, leicht berechnen.

Der Wärmeinhalt ist nämlich gleich dem Gewichte der Verbrennungsprodukte, mal seiner spezifischen Wärme, mal seiner Temperatur. Setzen wir die absolute Temperatur ein, so erhalten wir den Gesamtwärme-Inhalt, setzen wir die Temperatur in Graden Celsius ein, so erhalten wir jene Wärmemenge, um welche der fragliche Körper mehr Wärme enthält als bei 0° C.

Früher hat man bei Berechnung des pyrometrischen Heizeffektes die spezifische Wärme konstant, d. i. unabhängig von der Temperatur angenommen. Man benützte hiezu folgende Zahlen:

Spezifische Wärme von Gasen und Dämpfen bei konstantem Drucke (bezogen auf die Gewichtseinheit).

Name	Temperatur-intervall	spez. Wärme	Beobachter
Luft	0—100°	0·23741	Régnault
Luft	0—200°	0·23751	„
Sauerstoff . . .	13—207°	0·21751	„
Stickstoff . . .	0—200°	0·2438	„
Wasserstoff . .	12—198°	3·4090	„
Kohlenoxyd . .	23— 99°	0·2425	Wiedemann
Kohlenoxyd . .	26—198°	0·2426	„
Kohlensäure .	15—100°	0·20246	Régnault
Kohlensäure .	11—214°	0·21692	„
Wasserdampf .	128—217°	0·48051	„
Methan	18—208°	0·59295	„
Äthylen	24—100°	0·3880	Wiedemann

Mittels dieser Zahlen berechnet sich beispielsweise die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffes in reinem Sauerstoffe zu

Digitized by Google

$$t = \frac{8080}{3{\cdot}667 \times 0{\cdot}217} = 10201^0\,C^*).$$

Die Verbrennung der Kohle in der theoretischen Luftmenge müßte geben:

$$t = \frac{8080}{3{\cdot}667 \times 0{\cdot}217 + 8{\cdot}929 \times 0{\cdot}244} = 2719^0\,C^{**}),$$

während die Verbrennung von Kohlenstoff mit dem doppelten Luftvolum

$$t = \frac{8080}{3{\cdot}667 \times 0{\cdot}217 + 8{\cdot}929 \times 0{\cdot}244 + 11{\cdot}596 \times 0{\cdot}238}$$
$$= \frac{8080}{0{\cdot}792 + 2{\cdot}179 + 2{\cdot}760} = 1410^0\,C$$

liefern würde.***)

In derselben Weise ist die folgende Tabelle berechnet:

Verbrennung von	Verbrennungswärme Kalorieen	Verbrennungstemperatur in ° C		
		mit reinem Sauerstoff	mit dem notwendigen Luftvolum	mit dem doppelten Luftvolum
	Von 1 Gw.-Tl.			
Wasserstoff zu Wasserdampf	28780	6670°	2665°	—
Kohlenstoff(amorph). zu Kohlensäure . . .	8080	10201	2719	1410°
„ Kohlenoxyd . . .	2400	—	1400	—
Holz bei 120° getrocknet	3600	—	2500	1300
„ gewöhnliches, mit 20% hygroskopischem Wasser	2750	—	1900	1100
Koke	6860	—	2400	1340
	Von 1 Liter			
Leuchtgas	6·0	7500	2530	—
	Von 1 Mol			
Methan, CH_4, zu Kohlensäure und Wasserdampf	191930	7160	2440	—
Äthylen, C_2H_4, zu Kohlensäure u. Wasserdampf	313200	8620	2750	—

*) 8080 cal. werden bei der Verbrennung von 1 *kg* Kohlenstoff zu CO_2 entwickelt; hiebei entstehen 3·667 *kg* CO_2, dessen spezifische Wärme 0·217 beträgt.

**) 8·929 *kg* Stickstoff, welche in der Verbrennungsluft neben 2·667 *kg* Sauerstoff enthalten sind.

***) 11·596 *kg* ist das Gewicht des Luftüberschusses.

Digitized by Google

Verbrennung von	Verbrennungswärme Kalorieen	Verbrennungstemperatur in °C		
		mit reinem Sauerstoff	mit dem notwendigen Luftvolum	mit dem doppelten Luftvolum
	Von 1 Mol.			
Kohlenoxyd, CO, zu Kohlensäure	68370	7180	3040	—
Wassergas ($CO+H_2$) zu Kohlensäure und Wasserdampf . . .	125930	6940	2860	—
Benzol, C_6H_6, zu Kohlensäure u. Wasserdampf	773400	—	2790	—

Kommen Brennstoff und Luft nicht mit 0° C zur Verbrennung, sondern mit einer anderen, höheren oder niederen Temperatur, so muß hierauf Rücksicht genommen werden.

Hätten wir z. B. 1 *kg* Wasserstoff von 50° C mit der theoretisch gerade nötigen Menge trockener Luft von 20° C zu verbrennen, so ist die nach der Verbrennung disponible Wärmemenge in folgender Weise zu berechnen:

1 *kg* Wasserstoff von 50° C führt mit sich
$1 \times 3{\cdot}409 \times 50 \ldots = 170{\cdot}45$ Cal.

Die zur Verbrennung desselben nötigen 8 *kg* Sauerstoff von 20° C bringen mit sich
$8 \times 0{\cdot}217 \times 20 \ldots = 34{\cdot}88$ „

Die in der Verbrennungsluft neben obigen 8 *kg* Sauerstoff enthaltenen 26·64 *kg* Stickstoff von 20° C führen mit sich $26{\cdot}64 \times 0{\cdot}244 \times 20 = 65{\cdot}00$ „

Summe der vor der Verbrennung mitgebrachten Wärme . . . . . $= 270{\cdot}33$ Cal.

Die Verbrennung von 1 *kg* Wasserstoff zu Wasserdampf liefert . . . . . 28780·00 „

Nach der Verbrennung disponible Wärmemenge . . . . . $= 29050{\cdot}33$ Cal.

Anderseits beträgt die Wärmekapazität der Verbrennungsprodukte:

Wasserdampf $(1+8) \times 0{\cdot}4805 \ldots = 4{\cdot}325$ Cal.

Stickstoff $26{\cdot}64 \times 0{\cdot}244 \ldots = 6{\cdot}500$ „

zusammen 10·825 Cal.

Die Verbrennungstemperatur berechnet sich daher zu

$$t = \frac{29050{\cdot}33}{10{\cdot}825} = 2683° \text{ C.}$$

Digitized by Google

Hätte die Temperatur von Wasserstoff und Luft vor der Verbrennung 0° C betragen, so hätten wir (nach der früheren Tabelle) die Verbrennungstemperatur zu 2665° gefunden. Die Erwärmung des Wasserstoffes auf 50° und die der Verbrennungsluft auf 20° bewirkt somit eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur um $2683 - 2665 = 18°$ C.

Die vorstehende Art der Berechnung gibt jedoch viel zu hohe Verbrennungstemperaturen, weil die spezifische Wärme der Körper mit der Temperatur nicht unerheblich wächst. Das Gesetz, nach welchem sich die spezifische Wärme mit der Temperatur ändert, ist uns nur für Gase bekannt, für welche Le Chatelier die allgemeine Gleichung:

beziehungsweise
$$C_p = 6{\cdot}5 + a\,T$$
$$C_v = 4{\cdot}5 + a\,T$$

aufgestellt hat. C_p und C_v bedeuten hierin die auf 1 Grammmolekül (1 Mol) bezogenen mittleren spezifischen Wärmen bei konstantem Druck, beziehungsweise bei konstantem Volum, T ist die absolute Temperatur, a hat für verschiedene Gase folgende Werte:

für 2 atomige Gase (H_2, N_2, O_2, CO) . . a = 0·0006
„ CO_2 . . . . . a = 0·0037
„ H_2O . . . . . a = 0·0029
„ C_2H_4 . . . . . a = 0·0068

Hieraus berechnet sich nun einfach der Gesamt-Wärmeinhalt eines Gases bei der Temperatur T zu $C_p . T$ oder zu $C_v . T$, und der Unterschied des Wärmeinhaltes eines Gases zwischen T und T_o zu $C_p\,(T - T_o)$, beziehungsweise zu $C_v\,(T - T_o)$.

Die folgende Tabelle gibt zur Vereinfachung der Rechnung die Werte von $C_p\,(T - T_o)$ sowie den Unterschied $(C_p - C_v)\,(T - T_o) = A.P\,(V - V_o) = n\,A\,R\,(T - T_o)$, d. i. die äußere Arbeit, nach H. Le Chatelier.

Temperatur ° C	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
CO, N_2, O_2, H_2	0	1·4	2·8	4·3	5·8	7·4	9·0	10·7	12·5	14·2	16·0	17·3	19·1	21·0	22·9	24·8
H_2O	0	1·8	3·7	6·0	8·2	11·0	14·0	17·0	20·3	24·0	28·3	32·5	36·8	41·5	46·4	51·3
CO_2	0	1·9	4·0	6·4	9·0	12·4	15·5	19·2	23·1	27·3	32·0	38·2	43·7	49·6	55·4	61·7
Arbeit A R $(T - T_o)$	0	0·4	0·8	1·2	1·6	2·0	2·4	2·8	3·2	3·6	4·0	4·4	4·8	5·2	5·6	6·0

Beispiel:

Berechnung der Verbrennungswärme von Wasserstoff in Luft:

Digitized by Google

Reine trockene Luft enthält in 100 Molen

$$20{\cdot}8\ O_2 + 79{\cdot}2\ N_2$$

oder nahezu

$$20\ O_2 + 80\ N_2$$

somit auf 1 Mol Sauerstoff

$$O_2 + 4\ N_2.$$

Die Verbrennung des Wasserstoffes mit der theoretischen Luftmenge läßt sich daher durch die Gleichung

$$H_2 + \frac{1}{2}(O_2) + 2\ N_2 = H_2\ O + 2\ N_2$$

darstellen. Dieser Gleichung entspricht pro 1 Mol verbranntem Wasserstoff:

Verbrennungswärme bei konstantem Drucke = 58·2 Cal.
= 58200 cal.

Die Verbrennungsprodukte bestehen aus 1 Mol Wasserdampf und 2 Molen Stickstoff. Da nach dem vorigen die Verbrennungswärme gleich der Abkühlungswärme sein muß, ist:

$$58200 = 6{\cdot}5\,(T - T_0) + 0{\cdot}0029\,(T^2 - T_0^2) + 2\,[6{\cdot}5\,(T - T_0) + 0{\cdot}0006\,(T^2 - T_0^2)]$$

$$= 19{\cdot}5\,(T - T_0) + 0{\cdot}0041\,(T^2 - T_0^2)$$

Ist $T_0 = 0^0$ C und x die gesuchte Temperatur, gleichfalls in ^{0} C gemessen, so ist

$$T_0 = 273$$

und

$$T = 273 + x$$

und man hat schließlich die Gleichung:

$$58200 = 19{\cdot}5\,x + 0{\cdot}0041\,(546\,x + x^2).$$

Es ist dies eine Gleichung des zweiten Grades, deren Lösung keine Schwierigkeiten bietet, die aber am bequemsten auf graphischem Wege erfolgt. Wir wissen, daß die Verbrennungswärme in der Nähe von 2000^0 C liegt. Berechnen wir uns also die Abkühlungswärme für benachbarte Temperaturen, so erhalten wir (unter Benützung der obigen Tabelle):

	1800^0 C	2000^0 C	2200^0 C	2400^0 C
H_2O	24·0	28·3	32·5	36·8
$2\ N_2$	28·4	32·0	34·6	38·2
	52·4	60·3	67·1	75·0

Digitized by Google

Die gesuchte Verbrennungstemperatur muß also zwischen 1800° und 2000° C liegen. Wählen wir nun die Abkühlungswärmen als Ordinaten und die Temperaturen als Abszissen, so erhalten wir die Kurve Fig. 30. Trägt man nun auf der Ordinatenachse die Wärmeentwicklung (58·2 Cal.) auf, zieht von hier aus eine Horizontale, bis sie die Kurve schneidet und durch den Schnittpunkt eine Vertikale, so schneidet letztere die Temperaturachse in einem Punkte, welcher der gesuchten Verbrennungstemperatur (1960° C) entspricht.

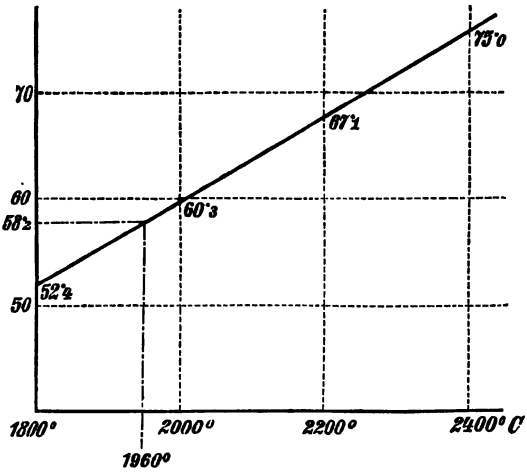


Fig. 30.

Erfolgt die Verbrennung bei konstantem Volum (z. B. in der Mahler'schen Bombe), so ist die Berechnung ganz ähnlich. Die Verbrennungswärme bei konstantem Volum ist (wenn wir das Wasser als Dampf annehmen) 58 Kalorieen. Die Erhitzungswärme erhält man aus den vorigen durch Abziehen der äußeren Arbeit $3AR(T - T_0)$, und findet:

	1800° C	2000° C	2200° C	2400° C
Erhitzungswärme bei konstantem Drucke . . .	52·4	60·3	67·1	75·0
Äußere Arbeit	10·8	12·0	13·2	14·4
	41·6	48·3	53·9	60·6

Aus Fig. 31 ergibt sich schließlich die Verbrennungstemperatur zu 2320° C.

Bei dieser Berechnung ist die Dissoziation vernachlässigt; die berechneten Temperaturen sind daher ein wenig zu hoch. Man könnte nun der Dissoziation Rechnung tragen, indem man in der Temperaturgleichung den Dissoziationskoeffizienten als Temperaturfunktion einsetzt. Gewöhnlich verfährt man jedoch anders.

Als Beispiel möge die Verbrennung von Kohlenoxyd dienen. Berechnet man die Verbrennungstemperatur, ohne die Dissoziation

Digitized by Google

zu berücksichtigen, so findet man sie zu 2100° C. Nun ist nach dem früheren*) bekannt, daß der Dissoziationskoeffizient der Kohlensäure bei dieser Temperatur und 0·20 at Partialdruck 0·06 ist. Die bei der Verbrennung erzielte Wärmeentwicklung ist daher $68(1 - 0{\cdot}06) = 64$ Kalorieen.

Bei der Berechnung der Abkühlungswärme der Verbrennungsprodukte müssen wir jetzt um 0·06 CO_2 (die ja bei dieser Temperatur dissoziiert sind) weniger rechnen, statt derselben aber 0·06 CO + 0·03 O_2 hinzurechnen, wodurch sich die Erhitzungswärme um

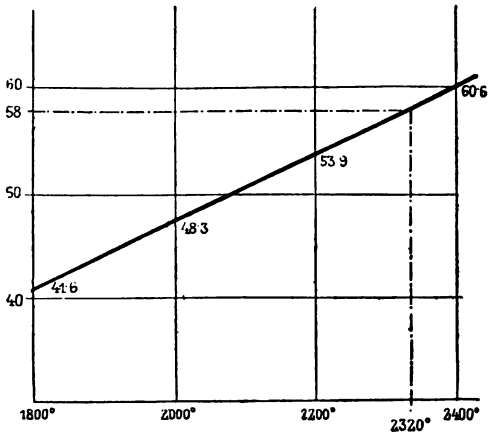


Fig. 31.

$$0{\cdot}06\,(33{\cdot}8 - 1{\cdot}5 \times 16{\cdot}6) = 0{\cdot}6 \times 8{\cdot}9 = 5{\cdot}34 \text{ Cal.}$$

vermindert. Man findet so die Verbrennungswärme zu 2050° statt zu 2100° C.

Ähnliche Berechnungen ergeben für die Verbrennungstemperaturen verschiedener Gase mit Luft von 20% Sauerstoffgehalt bei einer Anfangstemperatur von 0° C und ohne Berücksichtigung der Dissoziation folgende Werte:

	Bei konstantem	
	Druck	Volumen
H_2	1960° C	2320° C
CO	2100° C	2430° C
$\frac{1}{2}(CO + H_2)$	2040° C	2370° C
CH_4 zu $CO_2 + 2\,H_2O$	1850° C	2150° C
CH_4 zu $CO + 2\,H_2O$	1525° C	1860° C

Ein Vergleich mit den früher (unter der Annahme konstanter spezifischer Wärmen) berechneten Verbrennungstemperaturen zeigt, um wieviel erstere zu hoch gefunden wurden.

*) Siehe das vorige Kapitel.

Digitized by Google

Verbrennungstemperaturen fester Körper.

Dieselbe Berechnungsmethode kann man auch auf die Verbrennung fester Körper, wie Kohlenstoff, Steinkohlen, etc. anwenden. Wir wollen auch hier Luft mit 20 Vol. % Sauerstoff voraussetzen. Zur Vereinfachung der Berechnung wählt man am besten solche Mengen des festen Brennstoffes, daß das Volum der gebildeten Verbrennungsgase (auf 0° C und 760 *mm* Barometerstand reduziert) 22·42 Liter beträgt, also einem Mole entspricht, weil dann die volumprozentische Zusammensetzung der Verbrennungsgase unmittelbar die vorhandene Anzahl Mole der verschiedenen Gasbestandteile angibt.

Nehmen wir an, daß es sich um die Verbrennung von amorphem Kohlenstoff handle, dessen Verbrennungswärme eine andere ist, als die von Diamant oder Graphit:

12 *g*	Diamant	geben	94·3	Cal.
12 „	Graphit	„	94·8	„
12 „	amorpher Kohlenstoff	„	97·6	„

Nach der Gleichung

$$C + O_2 + 4\,N_2 = CO_2 + 4\,N_2$$

wird die Zusammensetzung der Verbrennungsgase sein:

CO_2	. . . .	20 Vol. %
N_2	. . . .	80 „ „

Es müssen daher, um ein Molekularvolum (22·42 Liter) Verbrennungsgase zu erhalten, 0·2 Grammatome Kohlenstoff verbrannt werden, und diese liefern bei ihrer Verbrennung:

$$Q = 0{\cdot}20 \times 97{\cdot}6 = 19{\cdot}5 \text{ Cal.}$$

Die Erhitzung der Verbrennungsprodukte erfordert:

	bei	2000° C	2200° C
für	CO_2	6·40	7·64
„	$4\,N_2$	12·80	13·84
	Summe	19·20	21·48

Die gesuchte Verbrennungstemperatur ist somit 2026° C.

In Wirklichkeit gibt die Verbrennung jedoch nicht allein Kohlensäure, sondern auch, je nach den Umständen, entweder freien Sauerstoff (Dissoziation), oder Kohlenoxyd, oder Wasserdampf (vom hygroskopischen Wassergehalte herrührend). Hienach ergeben sich folgende Temperaturberechnungen:

Verbrennung von amorpher Kohle.

Theoretisch, wenn nur CO_2 gebildet wird	2026° C
Bei 5% Sauerstoff	1950° C

Digitized by Google

Bei 5% Kohlenoxyd . . . . . 1930° C
Theoretisch, bei 25 *g* Wasser auf 1 *kg* Kohlenstoff . . . 1950° C
Verbrennung zu Kohlenoxyd . . . . . 1250° C

Verbrennungstemperatur einer natürlichen Kohle.

In ähnlicher Weise läßt sich auch die Verbrennungstemperatur einer natürlichen Kohle berechnen. Als Beispiel diene Steinkohle von Commentry von folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	75·2	Gew. %
Wasserstoff	5·2	„ „
Sauerstoff	8·2	„ „
Stickstoff	1·0	„ „
hygroskopisches Wasser . . .	3·4	„ „
Asche	7·0	„ „
Summe	100·0	Gew. %

Die Zusammensetzung der Verbrennungsgase berechnet sich in folgender Weise:

Kohlensäure = 752 : 12 = 62·7 Volumen

Wasser: hygroskopisches: 34 : 18 = . . . 1·9
aus der Kohle: 52 : 2 = . . . 26·0 } 27·9 „

Stickstoff: Bei der Verbrennung werden gebildet:

CO_2 mit	62·7	Sauerstoff
H_2O „	13·0	„
zusammen . . .	75·7	Sauerstoff
Aus der Kohle stammen	2·5	„
Differenz	73·2	Sauerstoff.

Diesen 73·2 Sauerstoff aus der Luft

entsprechen 4 × 73·2 = ... 292·8 Stickstoff
dazu Stickstoff aus den Kohlen 10 : 28 = 0·4 } 293·2 „

Summe . . . . . 383·8 Volumen.

Die volumprozentige Zusammensetzung der Verbrennungsgase ist daher:

$$\text{Kohlensäure } \frac{100 \times 62{\cdot}7}{383{\cdot}8} = 16{\cdot}34 \text{ Vol. \%}$$

$$\text{Wasser } \frac{100 \times 27{\cdot}9}{383{\cdot}8} = 7{\cdot}27 \text{ „ „}$$

$$\text{Stickstoff } \frac{100 \times 293{\cdot}2}{383{\cdot}8} = 76{\cdot}39 \text{ „ „}$$

$$100{\cdot}00 \text{ Vol. \%}$$

Hieraus berechnet sich die Erhitzungswärme der Verbrennungsgase zu:

Digitized by Google

1800° C	2000° C	2200° C
17·053	19·508	21·820

Die Verbrennungswärme beträgt

$$Q = 19{\cdot}888 \text{ Cal.}$$

und die Verbrennungstemperatur 2034° C.

Verbrennungstemperatur von Generatorgas.

In der Industrie benützt man häufig gasförmige Brennstoffe weil sie — wie wir später sehen werden — eine bessere Wärmeausnützung gestatten. Die ideale Zusammensetzung eines derartigen Generatorgases ist

$$CO + 2\,N_2.$$

Dieses Gas braucht zu seiner Verbrennung (theoretisch)

$$\frac{1}{2}(O_2) + 2\,N_2$$

und gibt dann:

$$CO_2 + 4\,N_2.$$

Die Verbrennung von $CO + \frac{1}{2}(O_2) + 4\,N_2$ gibt 68 Cal.

Erwärmt man das Gas vor der Verbrennung auf 1000° C, so sind hiezu $5{\cdot}5 \times 7{\cdot}3 = 40$ Cal. erforderlich. Die Gesamtwärmemenge, welche also der Berechnung der Verbrennungstemperatur zu Grunde zu legen ist, beträgt somit $68 + 40 = 108$ Kalorieen.

Erhitzungswärme der Verbrennungsprodukte:

	2000° C	2200° C	2400° C
CO_2	32·0	38·2	43·7
$4\,N_2$	64·0	69·2	76·4
Summe	96·0	107·4	120·1

Verbrennungstemperatur = 2220° C.

Dasselbe Gas gibt unter anderen Verbrennungsbedingungen: Theoretisch, kalt . . . . 1500° C; kalt, 5% Sauerstoff 1210° C
Gas + Luft, 500° . . . 1860° C; „ 5% Kohlenoxyd 1320° C
„ + „ 1000° . . . 2220° C.

Die bei der Erzeugung von Generatorgas benützte Luft enthält stets schwankende Mengen von Wasserdampf, der in Berührung mit

Digitized by Google

glühender Kohle zerlegt wird, so daß das Gas weniger Stickstoff enthält. Mit einem Durchschnittswerte von 250 *g* Wasser auf 1 *kg* Kohle erhält man ein Gas, das auf 1 Grammatom Kohlenstoff enthält:

$$CO + \frac{1}{6}(H_2) + \frac{5}{3}(N_2).$$

Die Verbrennungstemperatur dieses Gases beträgt:

Gas + Luft: kalt . . . . 1550° C
„ + „ : 500° . . . 1930° C
„ + „ : 1000° . . . 2230° C

In Wirklichkeit ist jedoch die Zusammensetzung des Generatorgases eine andere. Es enthält nämlich, infolge der früher besprochenen Gleichgewichtserscheinungen, stets Kohlensäure und Wasserdampf, und — wenn man Steinkohlen oder Braunkohlen verwendet — gasförmige Kohlenwasserstoffe. Als Beispiel für ein derartiges Gas möge die folgende*) Analyse dienen:

Kohlenoxyd	0·20 Vol.
Wasserstoff.	0·10 „
Kohlensäure	0·05 „
Wasserdampf	0·02 „
Stickstoff	0·63 „
Summe. . . .	1·00 Vol.

Die Verbrennung dieses Gases liefert:

Verbrennungsprodukte		Verbrennungswärme
CO_2	0·25	13·6 Cal.
H_2O	0·12	5·8 „
N_2	1·23	—
	1·60	19·4 Cal.

Die Berechnung der Verbrennungstemperatur ergibt:

Gas und Luft: kalt . . . . . 1350° C
„ „ „ : 1000° . . . . . 2150° C

Übungsthemen:

Berechnung der Verbrennungstemperatur eines Brennmateriales von gegebener Zusammensetzung und bekannter Verbrennungswärme bei Anwendung verschiedener Mengen von Verbrennungsluft, und bei verschiedener Temperatur von Brennstoff und Luft.

*) Auf 1 Mol des Gasgemisches bezogen.

Digitized by Google

Berechnung der Verbrennungstemperatur, wenn außer Zusammensetzung und Heizwert des Brennmateriales auch die Zusammensetzung der Verbrennungsgase bekannt ist (gleichfalls bei verschiedener Temperatur von Brennstoff und Luft).

VIII. Kapitel.

Brennmaterialien. Allgemeines.

Unter Brennmaterial, Brennstoff oder Heizmaterial versteht man im allgemeinen jene Stoffe, welche bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoff beträchtliche Wärmemengen entwickeln, und daher in der Praxis als Wärmequellen benützt werden.

Zu den Brennmaterialien im weitesten Sinne gehören verschiedene kohlenstoffhaltige feste und flüssige Substanzen (wie Holz, Torf, Kohle, Koke, Petroleum, Teer, Alkohol, etc.), ferner kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gase (z. B., Leuchtgas, Acetylen, natürliche Gase, Generatorgas, Wassergas, etc.) als auch mancherlei andere Körper, deren Oxydation in der Industrie als Wärmequelle dient.

Als Beispiele für derartige Stoffe mögen folgende angeführt werden:

Im südlichen Italien wird der Schwefel, beim Ausschmelzen des natürlich vorkommenden Schwefels, als Brennmaterial benützt (das ist jedoch ein Ausnahmsfall, der nur bei Mangel eines anderen, billigeren Brennmateriales vorkommen kann).

Beim Rösten von Kiesen finden die Schwefelmetalle (namentlich das FeS_2) ebenfalls als Brennstoff nützliche Verwertung.

Beim Rösten der Kohleneisensteine (Blakband) dient der im Erze enthaltene Kohlenstoff als Brennmaterial.

Ganz ähnlich dient ein Teil des verwendeten Holzes oder der Kohle bei der Meilerverkohlung, beziehungsweise Verkokung als Brennmaterial.

Beim Bessemerprozesse dient das im Roheisen enthaltene Silicium (saurer Prozeß), beziehungsweise der Phosphor (basischer Prozeß) als Wärmequelle.

In neuerer Zeit hat das metallische Aluminium als Brennstoff technische Bedeutung gewonnen. Es ist dies die von Hans Goldschmidt erfundene Aluminothermie.

Das Verfahren beruht darauf, daß ein Gemenge von feinkörnigem Aluminium und von gewissen Oxyden, wie Eisenoxyd, wenn

Digitized by Google

man es an einem Punkte entzündet, weiter brennt und hiebei bedeutende Wärmemengen entwickelt. Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:

$$Fe_2O_3 + 2\,Al = Al_2O_3 + 2\,Fe.$$

Zur Entzündung dienen eigene „Zündkirschen". Das Verfahren dient sowohl zur Reduktion von Metallen, also zur Herstellung kohlenstofffreier Metalle und Legierungen, wie zur Erhitzung von Gegenständen (z. B. beim Schweißen und Nieten), zum Durchschmelzen von Blechen, zum Ausfüllen von Gußfehlern und Lunckern mit geschmolzenem Eisen, u. s. w.

Hier interessieren uns nur die beiden zuerst angeführten Gruppen von Heizmaterialien, die man gewohnt ist als Brennmaterialien (im eigentlichen Sinne des Wortes) zu bezeichnen. Man teilt dieselben in folgender Weise ein:

Einteilung der Brennmaterialien.

Arten der Brennstoffe	*a*) natürliche	*b*) künstliche
A. Feste	Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit	Holzkohle, Koke, (Briketts)
B. Flüssige	Petroleum	Teer, Teeröle, Alkohol, etc.
C. Gasförmige	Naturgas	Leuchtgas, Generatorgas, Wassergas, Misch- oder Dowson-Gas, Hochofengase, Acetylen, etc.

A. Feste Brennstoffe.

Wie schon erwähnt, zerfallen dieselben in zwei Hauptgruppen: in natürliche und künstliche feste Brennstoffe.

a) Natürliche feste Brennstoffe.

Hieher gehören Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit, welch letzterer jedoch häufig zu den Steinkohlen gerechnet wird.

Alle diese Brennstoffe enthalten:

1. Asche, welche beim Verbrennen derselben zurückbleibt, und
2. Hygroskopisches Wasser. Der Gehalt an letzterem wird manchmal auch als „Nässegehalt" bezeichnet.

Digitized by Google

3. Eine hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehende, daneben aber noch veränderliche Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltende Substanz, die den eigentlichen Brennstoff repräsentiert. Die Zusammensetzung dieser wasser- und aschenfreien Substanz ist für die verschiedenen Arten der festen natürlichen Brennstoffe durchschnittlich folgende:

Brennstoff	Zusammensetzung der wasser- und aschenfreien Substanz			Brennwert Cal.	Koke	Flüchtige Stoffe %
	C%	H%	O+N%			
Holz	51	6	43	4700	nicht backend	—
Torf	58	6	36	5900	„	70
Braunkohle . .	70	5	25	6500	„	50
Steinkohle:						
magere, langflammige .	80—84	5·5	12—10	8200	schlecht frittend	35—40
fette, langflammige .	84—88	5	9—10	8600	backend	30—35
fette, kurzflammige .	86—90	5—4·5	7—5·5	8700	„	16—23
magere, kurzflammige .	90—93	4·5—3·5	5·5—4·5	8600	schlecht backend	6—14
Anthrazit . .	95	2	3	8200	nicht backend	3

Der Aschengehalt ist sehr schwankend, im allgemeinen liegt er zwischen 5% und 15%, doch kommen sowohl kleinere als auch bedeutend größere Aschengehalte vor. Der hygroskopische Wassergehalt hängt — außer von der Feuchtigkeit der Luft — von der Natur des Brennstoffes und von seiner Porosität ab; er wächst im selben Sinne, wie die Menge der bei seiner trockenen Destillation erhaltenen flüchtigen Stoffe. Koke (die aber nicht mehr zu den natürlichen festen Brennstoffen gehört) bildet eine Ausnahme, indem dieselbe manchmal sehr beträchtliche Wassermengen enthalten kann; dies ist jedoch strenge genommen nicht mehr hygroskopisches Wasser, sondern stammt daher, daß dieselbe, nachdem sie glühend aus dem Kokeofen ausgezogen worden war, mit Wasser begossen wurde, um sie abzukühlen und ihre Verbrennung an der Luft zu verhindern.

Die Backfähigkeit, die durch Einwirkung von Wärme auf feste Brennstoffe hervorgerufen wird, ist von großer praktischer Wichtigkeit, indem sie Kleinkohle und Kohlenstaub am Durchfallen

Digitized by Google

durch den Rost verhindert. Staub von mageren Kohlen kann daher nur schwer auf einem Rost verbrannt werden. Anderseits kann aber zu starke Backfähigkeit von Asche und Kohle auch störend wirken, weil hiedurch leicht beträchtliche Kohlenmengen der Verbrennung entzogen werden und die Asche nicht durch den Rost fällt, das Schüren des Rostes also erschwert wird.

Manche magere Brennstoffe, besonders Anthrazit und kurzflammige Steinkohlen, haben die üble Eigenschaft, im Feuer in kleine Stücke zu zerspringen, die leicht durch den Rost fallen und so der Verbrennung entgehen.

Die natürlichen festen Brennstoffe sind für die Industrie wegen ihres niederen Preises von besonderer Wichtigkeit. Man teilt dieselben noch in zwei Untergruppen:

α) Vegetabilische Brennstoffe: Holz,

β) fossile Brennstoffe: Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit.

In manchen holz- und kohlearmen Ländern kommt auch noch trockener Mist (Kamelmist) als Heizmaterial in Betracht, und die ägyptischen Fellah benützen sogar als animalischen Brennstoff Mumien. Industrielle Bedeutung haben alle diese Stoffe natürlich nicht.

b) Künstliche feste Brennstoffe.

Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, kohlenstoffreichere Brennmaterialien anzuwenden, als die Natur sie darbietet. Man erreicht dies, indem man die natürlichen festen Brennstoffe der trockenen Destillation unterwirft. Hiebei entstehen im allgemeinen folgende Zersetzungsprodukte:

1. Gase,
2. Teer,
3. wässerige Destillationsprodukte (Teerwasser),
4. kohliger Rückstand.

Selbstverständlich hängt die Art und Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte von der Natur der Körper ab, welche der trockenen Destillation unterworfen werden. Allein auch die Zersetzungstemperatur und manche andere Umstände üben hierauf einen bedeutenden Einfluß aus. So wächst mit steigender Temperatur die Gasausbeute sowohl dem Gewichte als dem Volumen nach, doch nimmt im allgemeinen gleichzeitig ihr Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen und damit ihre Leuchtkraft ab.

Die Vorteile, welche man durch die Darstellung verkohlter Brennstoffe erzielt, sind folgende:

Digitized by Google

1. Man erhält ein Brennmaterial von höherem Wärmeeffekt, und zwar:

a) weil der Kohlenstoffgehalt des verkohlten Brennstoffes größer ist, als jener des rohen, und

b) weil die flüchtigen Destillationsprodukte, obwohl sie teilweise auch brennbar sind, bei der unmittelbaren Verfeuerung zu ihrer Vergasung bedeutende Wärmemengen verbrauchen, die beim Verfeuern des verkohlten Brennstoffes nicht in Betracht kommen.

Hiedurch werden, wo es sich um den Absatz in größere Entfernungen handelt, die Transportkosten pro Wärmeeinheit verringert.

2. Die Verbrennung der verkohlten Brennstoffe erfolgt ohne Rauch.

3. Der verkohlte Brennstoff ist nicht schmelzbar (er backt nicht).

4. Der Schwefelgehalt der Rohkohlen wird bei der Verkokung kleiner, und

5. die Verkokung liefert unter Umständen verwertbare Nebenprodukte.

Anderseits treten bei der Verkohlung der rohen Brennstoffe folgende Nachteile auf:

1. Die Verkohlung der natürlichen Brennstoffe erfordert einen gewissen Aufwand an Wärme, also an Brennmaterial, an Arbeitslöhnen und an Apparaten,

2. die verkohlten Brennstoffe geben keine lange Flamme, was für gewisse Feuerungszwecke notwendig ist, und

3. der Aschengehalt wird durch die Verkohlung erhöht.

Je nach der Natur des rohen Brennstoffes unterscheidet man:

a) Holzkohle,

b) Torfkohle, und

c) Koke.

Anhangsweise gehören zu den künstlichen festen Brennstoffen noch die Preßkohlen oder Briketts, die ihre Entstehung dem Wunsche verdanken, das beim Kohlenbergbau abfallende Kohlenklein in ein wertvolleres Brennmaterial zu verwandeln.

Die flüssigen und gasförmigen Brennstoffe zerfallen gleichfalls in natürliche und künstliche; von einer weiteren Besprechung soll an dieser Stelle abgesehen werden.

Digitized by Google

IX. Kapitel.

Holz.

Die industrielle Bedeutung des Holzes als Brennmaterial ist in Mitteleuropa ziemlich gesunken. Da dasselbe jedoch als Bau- und Konstruktionsmaterial vielfach in der Industrie Verwendung findet, dürfte eine ausführliche Besprechung desselben an dieser Stelle nicht unerwünscht sein.

Nach den Pflanzen, von welchen die Hölzer stammen, können die verschiedenen Holzarten in folgender Weise eingeteilt werden:

a) Laubhölzer: Ahorn, Birke, Buche (Weißbuche oder Hainbuche — Carpinus betulus — und Rotbuche — Fagus silvatica), Eiche, Erle, Esche, Linde, Pappel, Ulme, Weide, etc. und

b) Nadelhölzer: Fichte oder Rottanne, Kiefer oder Föhre, Lärche und Tanne — auch Edeltanne oder Weißtanne genannt.

Eine andere Art der Einteilung der Hölzer bezieht sich auf ihr spezifisches Gewicht und ihre Festigkeit. Sie ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Harte Hölzer:		Weiche Hölzer:	
Spez. Gewicht (lufttrocken) $> 0{\cdot}55$ „ „ (grün) $> 0{\cdot}90$		Spez. Gewicht (lufttrocken) $< 0{\cdot}55$ „ „ (grün) $< 0{\cdot}90$	
Buche	spez. Gewicht $= 0{\cdot}77$	Weißtanne	spez. Gew. $= 0{\cdot}48$
Eiche	„ „ $= 0{\cdot}71$	Fichte	„ „ $= 0{\cdot}47$
Esche	„ „ $= 0{\cdot}67$	Föhre (auf trockenem Boden)	spez. Gew. $= 0{\cdot}55$
Ahorn	„ „ $= 0{\cdot}64$	Lärche	„ „ $= 0{\cdot}47$
Ulme	„ „ $= 0{\cdot}57$	Linde	„ „ $= 0{\cdot}44$
Birke	„ „ $= 0{\cdot}55$	Weide	„ „ $= 0{\cdot}48$
Erle	„ „ $= 0{\cdot}54$	Zitterespe	„ „ $= 0{\cdot}43$
		Pappel	„ „ $= 0{\cdot}39$
		Schwarzpappel	„ „ $= 0{\cdot}39$

Das spezifische Gewicht einer und derselben Holzart unterliegt jedoch gewissen Schwankungen; es wird um so größer, je langsamer sich die Pflanze entwickelt hat, d. h. je trockener und dürrer der Boden war, auf dem sie wuchs.

Diese beiden Einteilungsprinzipe werden manchmal in folgender Weise kombiniert:

1. Harte Hölzer (durchaus Laubhölzer): Eiche, Buche, Weißbuche, Esche, Ahorn, Birke, etc.

Digitized by Google

2. Weiche Hölzer (weiche Laubhölzer): Kastanie, Linde, Zitterespe, Weide, etc.

3. Nadelhölzer: Fichte, Tanne, etc.

Die früheren Angaben beziehen sich auf das spezifische Gewicht des Holzes inklusive Poren; jenes der Holzfaser exklusive Poren ist weit höher; es beträgt nach Rumford bei:

Eichenholz	spez.	Gew.	= 1·5344
Buchenholz . . .	„	„	= 1·5284
Ulmenholz	„	„	= 1·5186
Pappelholz	„	„	= 1·4854
Birkenholz	„	„	= 1·4848
Lindenholz	„	„	= 1·4846
Tannenholz . . .	„	„	= 1·4612
Ahornholz	„	„	= 1·4599

Über das spezifische Gewicht verschiedener Holzarten mögen noch folgende Angaben mitgeteilt werden:

Holzart	Brisson	Hartig		Wernek	Winkler	Muschenbrock
		frisch gefällt	luftrocken	scharf getrocknet	scharf getrocknet	
Steineiche . . .	—	1·0754	0·7075	0·6441	0·663	0·929
Stieleiche . . .	—	1·0594	0·6777	—	0·663	—
Baumweide . . .	—	0·9859	0·4873	0·4464	0·457	0·585
Buche	0·85	0·9822	0·5907	0·5452	0·560	0·852
Ulme	0·67	0·9476	0·5474	0·5788	0·518	0·600
Hainbuche . . .	—	0·9452	0·7695	—	0·691	—
Lärche	—	0·9250	0·4735	—	0·441	—
Kiefer	—	0·9121	0·5502	0·4205	0·485	—
Ahorn	0·75	0·9036	0·6592	0·5779	0·618	0·755
Esche	0·84	0·9036	0·6440	0·6337	0·619	0·734
Birke	—	0·9012	0·5550	0·5699	0·598	—
Vogelbeere . . .	—	0·8993	0·4716	—	0·552	—
Tanne	0·55	0·8941	0·5910	0·4303	0·493	0·550
Fichte	—	0·8699	0·5749	0·3838	0·434	—
Mehlbirne . . .	—	0·8633	0·5001	—	0·549	0·874
Kastanie	—	0·8614	0·4390	—	—	—
Erle	0·80	0·8571	0·3656	—	0·443	0·800
Linde	0·60	0·8170	0·4302	0·3480	0·431	0·604
Schwarzpappel .	—	0·7795	0·3931	—	0·346	0·383
Espe	—	0·7654	0·4302	—	0·418	—
Italien. Pappel .	—	0·7634	0·3931	0·4402	—	—
Sahlweide . . .	—	0·7155	0·5289	—	0·501	—

Digitized by Google

Holzart	Brisson	Hartig		Wernek	Winkler	Muschenbroek
		frisch gefällt	luftrocken	scharf getrocknet	scharf getrocknet	
Granatbaum . .	1·35	—	—	—	—	—
Ebenholz. . . .	1·33	—	—	—	—	—
Holl. Buchsbaum	1·32	—	—	—	—	—
Mispelbaum . .	0·94	—	—	—	—	—
Olivenbaum . .	0·92	—	—	—	—	—
Französ. Buchsbaum	0·91	—	—	—	—	—
Spanisch. Maulbeerbaum . .	0·89	—	—	—	—	—
Spanisch. Taxusbaum	0·80	—	—	—	—	—

Eine weitere Einteilung der Holzarten gründet sich auf folgendes Verhalten:

Das zuletzt gebildete junge Holz eines Stammes heißt Splint; es ist saftreicher und lichter als das ältere Holz. Bei manchen Bäumen nun (den sogenannten Splintbäumen) ändert sich das ältere Holz gar nicht oder doch nur unmerklich; bei anderen (den Reifholz-)Bäumen entsteht aus dem Splint ein dunkleres, wasserärmeres Holz, das aber sonst von ersterem nicht verschieden ist; bei anderen Bäumen endlich (den Kernholzbäumen) entsteht aus dem Reifholze mit der Zeit ein noch dunkleres, trockeneres und widerstandsfähigeres Holz, das Kernholz. Wir haben somit:

1. Splintbäume: Ahorn, Birke, Weißbuche, etc.
2. Reifholzbäume: Weißdorn, Linde, Fichte, Tanne, etc.
3. Kernholzbäume: Farbhölzer, Ebenholz, Nußbaum, Hartriegel, Lärche, Föhre, Eibe, etc.

Für die Praxis noch wichtiger als das spezifische Gewicht, ist das Gewicht des Schichtholzes. Man unterscheidet in dieser Beziehung den Festmeter vom Raummeter.

Unter Festmeter versteht man 1 m^3 der Holzsubstanz inklusive Poren. Sein Gewicht in Kilogramm ist daher gleich dem tausendfachen spezifischen Gewicht.

Ein Raummeter hingegen ist 1 m^3 geschichtetes Holz, dessen Gewicht natürlich von der Dichte der Schichtung und vom Wassergehalte des Holzes abhängt. Die Dichte der Schichtung hängt wieder von der Form der Holzstücke ab, welche man als Scheit-

Digitized by Google

holz (Rinden- und Herzstücke), Knüppelholz und Reisholz unterscheidet. Der Wassergehalt ist beim frisch gefällten Holze (Grünholz) am größten und nimmt mit dem Lagern ab. Lufttrockenes Holz enthält noch immer 12—13% Feuchtigkeit. Das in einem gewissen Volum Schichtholz enthaltene Volum Holzsubstanz nennt man den Derbgehalt:

Derbgehalt verschiedener Holzarten in Prozent	Minimum	Maximum	Mittel
Scheite*) von Laubholz, Scheite und Knüppel**) von Nadelholz, stark, glatt, gerade	73	77	75
Scheite von Laubholz und Nadelholz, schwach, glatt, gerade Scheite von Nadelholz, stark und schwach, knorrig, krumm Knüppel von Laubholz, stark, glatt, gerade	68	72	70
Scheite von Laubholz, stark und schwach, knorrig, krumm Knüppel von Laubholz und Nadelholz, stark und schwach, glatt und knorrig, gerade und krumm	63	67	65
Reisknüppel***) vom Stamm, Nadelholz	58	62	60
Reisknüppel vom Stamm, Laubholz	53	57	55
Reisknüppel von Ästen und Langreisig vom Stamm, Nadelholz	48	52	50
Reisknüppel von Ästen, Laubholz und Abfallreisig vom Stamm, Nadelholz Stockholz†), Laubholz und Nadelholz	42	48	45
Langreisig vom Stamm, Laubholz	33	37	35
Abfallreisig vom Stamm, Laubholz	23	27	25
Abfallreisig und Langreisig von Ästen in Raummetern, Laubholz und Nadelholz	13	17	15

Gewicht des Schichtholzes der gewöhnlichen Holzarten im frisch gefällten und im lufttrockenen Zustande (nach den Untersuchungen der deutschen Versuchsanstalten):

*) Scheite sind Spaltstücke aus Stammabschnitten von mehr als 14 *cm* Dicke.

**) Knüppel sind ungespaltene Stammabschnitte von 7 bis 14 *cm* Dicke am schwächeren Ende.

***) Reisig, Reisknüppel, Langreisig und Abfallreisig ist Holz von weniger als 7 *cm* Stärke.

†) Stockholz ist Wurzelholz.

Digitized by Google

Holzart:	Grün				Lufttrocken			
	Scheitholz		Knüppelholz	Reisholz	Scheitholz		Knüppelholz	Reisholz
	Rindenstück	Herzstück			Rindenstück	Herzstück		
	Gewicht per Festmeter in Kilogrammen							
Fichte	892	717	881	926	457	445	334	511
Gemeine Kiefer	950	690	937	869	554	503	551	516
Schwarzkiefer .	—	—	855	—	—	—	461	—
Lärche	—	—	929	—	—	—	624	—
Weißtanne . .	—	—	937	—	—	—	469	—
Eiche	741	923	968	903	548	669	703	702
Rotbuche . . .	790	878	955	930	687	734	696	673
Hainbuche . . .	—	—	1019	1045	—	—	762	780
Birke	978	—	—	986	734	—	—	712
Linde	—	—	—	781	—	—	—	484
Feldahorn . . .	—	—	979	—	—	—	717	—
Spitzahorn . . .	1051	933	—	—	741	797	—	—

Sämtliche Zahlen beziehen sich auf die Winterfällung.

Chemische Zusammensetzung:

In chemischer Beziehung besteht das Holz:

1. aus dem Holzskelett,
2. „ „ Saft.

Das Holzskelett besteht zum größten Teil aus Zellulose, $C_6 H_{10} O_5$, mit folgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff . . .	44·44%
Wasserstoff . . .	6·17%
Sauerstoff . . .	49·39%

Es würde zu weit führen, hier näher auf die verschiedenen Ansichten über das Vorkommen von Zellulose und ähnlichen Körpern (wie Lignit) im Holze einzugehen, da es für unsere Zwecke vollkommen hinreicht, einen Körper von der obigen Zusammensetzung als Hauptbestandteil des Holzes kennen zu lernen. Daneben enthält das Holzskelett noch verschiedene stickstoffhaltige und stickstofffreie Bestandteile, welche man gewöhnlich als „inkrustierendes Materiale“ bezeichnet. Dasselbe findet sich je weiter nach innen, in desto größerer Menge, woher eben die dunklere Farbe des Kernholzes herrührt.

Digitized by Google

Welche Veränderungen die Holzzusammensetzung hiedurch erleidet, zeigen die nachfolgenden, auf wasser- und aschenfreies Holz berechneten Analysen von H. Chevandier.*)

Baumart	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	Stickstoff %
Ahorn . .	49·80	6·31	43·89	
Birke . .	50·60	6·23	42·04	1·12
Buche . .	49·48	6·08	44·44	
Eiche. . .	50·64	6·03	42·05	1·28
Erle . . .	49·19	6·22	44·59	
Kiefer . .	49·94	6·25	43·81	
Fichte . .	49·59	6·38	44·03	
Lärche . .	56·11	6·31	43·58	
Linde . .	49·41	6·86	43·73	
Pappel . .	49·70	6·31	43·99	
Tanne . .	49·95	6·40	43·65	
Ulme. . .	50·19	6·43	43·39	
Weide . .	51·75	6·19	41·08	0·98

Hieraus folgt, daß die Zusammensetzung der trockenen und aschenfreien Hölzer nicht bedeutend variiert; sie beträgt im Mittel etwa:

Kohlenstoff	49·2%
Wasserstoff	6·1%
Sauerstoff und Stickstoff .	44·7%

Der Saft stellt eine wässerige Lösung verschiedener organischer (Proteïnstoffe, Gerbsäure, andere Pflanzensäuren, Stärke, Gummi, Zucker, Farbstoffe, ätherische Öle, Harze — soweit sie nicht der Zellwand angehören) und unorganischer Stoffe dar.

Für die Verwendung der Hölzer als Brennmateriale kommt nur ihr Harz-, Wasser- und Aschengehalt in Betracht.

Mit wachsendem Harzgehalt steigt die Brennbarkeit, Flammbarkeit und (infolge ihres großen Kohlenstoffgehaltes) der absolute Heizeffekt des Holzes.

L. Hampel hat,**) um den Harzgehalt zu bestimmen, geraspelte nordsteierische Hölzer mit 90%igem Alkohol ausgezogen. Es lösten sich von

*) Ann. de Phys. et de Chimie, 3. série, t. 10.

**) Mitteilungen des technolog. Museums in Wien, 1882, p. 87.

Digitized by Google

Taxus baccata L.	7·514%
Abies excelsa D. C.	2·734%
Larix europaea D. C. . . .	1·807%
Pinus silvestris L.	1·744%
Acer pseudoplatanus L. . .	1·69 %
Fraxinus excelsior L. . . .	1·47 %
Fagus silvaticus L.	1·44 %
Betula alba L.	1·167%

Über den Aschengehalt verschiedener Holzsorten werden folgende Angaben genügen.*)

Asche in 100 Teilen Holz.

Holzart	Berthier	Karsten		Chevandier		
		junges Holz	altes Holz	Stammholz	Astholz	Reisholz
Rottanne.	0·83	0·15	0·15	—	—	—
Birke. . .	1·00	0·25	0·30	0·57	1·00	0·48
Kiefer . .	1·24	0·12	0·15	—	—	—
Eiche . .	2·50	0·15	0·11	1·94	1·49	1·32
Linde . .	5·00	0·40	—	—	—	—
Weißtanne	—	0·23	0·25	—	—	—
Buche . .	—	0·32	0·35	0·73	1·54	0·72
Eller . . .	—	0·35	0·40	—	—	—
Rotbuche.	—	0·38	0·40	—	—	—
Espe . . .	—	—	—	1·49	2·38	—
Weide . .	—	—	—	2·94	3·66	—

Der Aschengehalt des Holzes unterliegt bedeutenden Schwankungen. Wie groß diese Schwankungen bei einem und demselben Baum (Kirschbaum) sein können, zeigen die Untersuchungen von Violette:

Teil des Baumes	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff und Stickstoff %	Asche %
Blätter	45·015	6·971	40·910	7·118
Obere Spitze des Zweiges, Rinde	52·496	7·312	36·637	3·454
„ „ „ „ Holz	48·359	6·605	44·730	0·304

*) Auf eine ausführliche Studie von Richard Åkerman und C. G. Särnström „Om askhalter och Phosphor-procenter i trä samt deraf beredda kol (Jernkont. Annaler 1888) kann hier nur verwiesen werden.

Digitized by Google

Teil des Baumes	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff und Stickstoff %	Asche %
Mittlerer Teil des Zweiges, Rinde	48·855	6·342	41·121	3·682
„ „ „ „ Holz	49·902	6·607	43·356	0·134
Unterer „ „ „ Rinde	46·871	5·570	44·656	2·903
„ „ „ „ Holz	48·003	6·472	45·170	0·354
Stamm, Rinde	46·267	5·930	44·755	2·657
„ Holz	48·925	6·460	44·319	0·296
Oberer Teil der Wurzel, Rinde .	49·085	6·024	48·761	1·129
„ „ „ „ Holz .	49·324	6·286	44·108	0·231
Mittlerer Teil der Wurzel, Rinde	50·367	6·069	41·920	1·643
„ „ „ „ Holz	47·399	6·259	46·126	0·223
Unterer „ „ „	45·063	5·036	43·503	5·007

Daß der Aschengehalt des Holzes auch von der Beschaffenheit des Bodens abhängig ist, auf welchem der Baum wuchs, ist wohl selbstverständlich. Das gleiche gilt auch von der Zusammensetzung der Asche, wie nachfolgende Untersuchungen Hennebergs über Buchenholzasche zeigen.

Bestandteile	Art des Bodens		
	Kalkstein	Gips	Sandstein
Kohlensaures Kali . . .	6·7%	14·6%	4·7%
„ Natron . .	11·0%		3·2%
Schwefelsaures Kali . .	4·4%	3·4%	23·3%
Chlornatrium	0·7%	Spur	5·0%
Lösliche Salze	22·8%	18·0%	36·2%
Kohlensaurer Kalk . . .	27·4%	30·9%	21·1%
Magnesia	17·7%	12·2%	12·4%
Phosphorsaure Salze . .	15·6%	9·7%	10·9%
Kieselsäure	16·9%	28·7%	18·4%
Unlösliche Bestandteile .	77·6%	81·5%	61·0%

Für manche, namentlich hüttenmännische Zwecke, ist der Phosphorgehalt des Holzes von Interesse, über welchen sehr ausführliche Untersuchungen von R. Åkerman und Särnström*) vorliegen. Aus diesen Untersuchungen folgt:

*) l. c.

Digitized by Google

1. daß die Laubhölzer vier- bis fünfmal so viel Phosphor enthalten als die Nadelhölzer;

2. daß der Phosphorgehalt derselben Holzart, je nach der Gegend, aus welcher sie stammt, um 100% schwanken kann;

3. daß im Winter gefälltes Tannenholz mehr Phosphor enthält als solches, das im Frühjahr oder Sommer gefällt wurde;

4. daß das Stammholz am wenigsten; Äste und Splint, namentlich aber die Rinde weit mehr Phosphor enthalten und

5. daß der Phosphorgehalt des Splintes durch Auslaugen sehr bedeutend vermindert werden kann.

Der Wassergehalt des Holzes ist nach der Jahreszeit verschieden, wie Schüblers Untersuchungen zeigen:

Holzart	Zeit des Fällens	Wassergehalt %	Zeit des Fällens	Wassergehalt %
Esche	Ende Jänner	28·8	Anfang April	38·6
Ahorn	„ „	33·6	„ „	40·3
Roßkastanie . .	„ „	40·2	„ „	47·1
Tanne	„ „	52·7	„ „	61·0

Ferner fand man:

im frischen Eschenholze, im Jänner . . . . 28—29% Wasser
„ „ „ „ April . . . . . 38—39% „
in der Fichte, an der Wurzel, im Jänner . . 52% „
„ „ „ „ „ „ „ April . . . 61% „

Er ist im Frühjahr am größten, verringert sich im Herbste bedeutend und wird im Winter am kleinsten.

Auch hängt der Wassergehalt frischer Hölzer von der Baumart ab, wie die nachfolgenden Resultate der Untersuchungen von Schübler und Hartig dartun:

Holzart	Wassergehalt %
Hainbuche, Carpinus betulus	18·6
Sahlweide, Salix caprea	26·0
Ahorn, Acer pseudoplatanus	27·0
Vogelbeere, Sorbus aucuparia	28·3
Esche, Fraxinus excelsior	28·7
Birke, Betula alba	30·8

Digitized by Google

Holzart	Wassergehalt %
Mehlbeere, Crataegus torminal	32·3
Eiche, Quercus robur	34·7
Stieleiche, Quercus pedunculata	35·4
Weißtanne, Pinus abies dur	37·1
Roßkastanie, Aesculus hipocast.	38·2
Kiefer, Pinus silvestris, L.	39·7
Rotbuche, Fagus sylvatica	39·7
Erle, Betula alnus	41·6
Espe, Populus tremula	43·7
Ulme, Ulmus campestris	44·5
Rottanne, Pinus picea dur	45·2
Linde, Tilia europaea	47·1
Italienische Pappel, Populus italica	48·2
Lärche, Pinus larix	48·6
Baumweide, Populus alba	50·6
Schwarzpappel, Populus nigra	51 8

Der durchschnittliche Wassergehalt des frisch gefällten älteren Holzes beträgt etwa:

Hainbuche	20%
Ahorn, Esche, Birke	25 bis 30%
Steineiche, Buche, Weißtanne, Kiefer	35 „ 40%
Erle, Fichte	40 „ 45%
Linde, Lärche, Schwarzpappel	45 „ 50%

Auch in den verschiedenen Teilen eines Baumes ist der Nässegehalt ein verschiedener. Die Außenteile sind immer wasserreicher als das Innere und die Zweige enthalten mehr Wasser als die reichsten Stammteile. Rechtzeitig geschnittenes Holz enthält 20 bis 25% Wasser.

Auch Klima und Boden sind von Einfluß auf den Wassergehalt des frischen Holzes.

Trocknen des Holzes.

Beim Liegen des Holzes (namentlich des entrindeten) verliert dasselbe langsam einen Teil seines Wassergehaltes. So fand Af Uhr in Schweden, wenn man in Nadelwaldungen auf große Hölzer arbeitet, daß Stämme, welche im Juni geschlagen und entrindet wurden,

Digitized by Google

bis Ende Juli . . . . . 34% des ursprünglichen Gewichtes
„ „ August . . . . . 38% „ „ „
„ „ September . . . . 39% „ „ „
„ „ Oktober . . . . 40% „ „ „

verloren hatten, während nicht entrindete Stämme nur verloren:

bis Ende Juli . . . . . 0·41% ihres Gewichtes
„ „ August . . . . . 0·84% „ „
„ „ September . . . . . 0·92% „ „
„ „ Oktober . . . . . 1·00% „ „

Im allgemeinen braucht man zwei Jahre oder doch mindestens zwei Sommer, um Scheitholz durch Liegen an der Luft auf ein Minimum des Wassergehaltes zu bringen. Dieses Minimum ist rund 20% und kann in sehr trockenen Sommern, wenn das Holz beständig unter Dach ist, sogar auf 15 bis 16% sinken.

Um eine möglichst vollständige Trocknung des Holzes zu erzielen, müssen höhere Temperaturen angewendet werden. Nach Violettes Versuchen gaben zwei Jahre lang aufbewahrte Holzsorten bei Temperaturen zwischen 125° C und 225° C die nachfolgenden Wassermengen ab:

Temperatur	100 Teile Holz gaben Wasser ab:			
	Eiche	Esche	Ulme	Walnuß
125° C	15·26	14·78	15·32	15·50
150° C	17·93	16·19	17·02	17·43
175° C	32·13	21·22	36·94	21·00
200° C	35·80	27·51	33·38	41·77
225° C	44·31	33·38	40·56	36·56

Von 200° C an beginnt schon die trockene Destillation des Holzes.

Bei höherer Temperatur getrocknetes, sogenanntes „gedörrtes Holz“ nimmt rasch und begierig Feuchtigkeit auf. So zogen bei 136° C getrocknete Späne in 24 Stunden im Winter 17 bis 19%, im Sommer 6 bis 9% Wasser an.

Beim Trocknen verringert das Holz sein Volum (es schwindet) bei der Wasseraufnahme vergrößert es dasselbe (es quillt). Die nachfolgende Tabelle gibt die Schwindmasse verschiedener Hölzer:

Digitized by Google

Holzart	Größe des Schwindens für			
	Längenholz	Querholz in der Richtung der		Querholz im Durchschnitt
		Spiegelfasern	Jahresringe	
	in Prozenten			
Ahorn	0·022	3·25	6·59	4·97
Birke	0·222	3·86	9·30	6·58
Buche (Rotbuche)	0·200	5·03	8·06	6·54
Buche (Weißbuche)	0·400	6·66	10·90	6·78
Ebenholz	0·010	2·13	4·07	3·10
Eiche	0·223	3·68	8·21	5·95
Erle	0·369	2·91	5·07	3·99
Esche	0·187	3·84	7·02	5·43
Fichte (Rottanne)	0·076	2·41	6·18	4·29
Föhre	0·120	3·04	5·72	4·38
Lärche	0·175	2·17	6·32	4·24
Linde	0·208	7·79	11·50	9·64
Mahagoni	0·110	1·09	1·79	1·44
Pappel	0·125	2·59	6·40	4·49
Tanne (Weißtanne)	0·122	2·91	6·72	4·81
Ulme	0·124	2·94	6·22	4·58
Weide	0·197	2·48	7·31	4·89

Heizeffekt des Holzes.

Die folgende Zusammenstellung gibt den Heizeffekt verschiedener Holzarten, bezogen auf 1 *kg*.

Holzart	1 Gewichtsteil Holz reduziert Gewichtsteile Blei	Kalorieen	spezifisch. Gewicht
Lufttrock. Holz mit 20% Wasser	—	3600	—
Halbgedörrtes Holz m. 10% „	—	4100	—
Gedörrtes Holz	—	4700	—
Weißbuche, lufttrocken	12·5	3100	0·770
Steineiche, „	14·05	2400—3000	0·708
Esche, „	14·50	3000—3500	0·670
Ahorn, „	14·16	3600	0·645
Rotbuche, „	14·00	3300—3600	0·591
Kiefer, „	13·27	—	0·550
Weide, „	13·10	—	0·487
Fichte, „	13·88	2800—3700	0·472
Linde, „	14·48	3400—4000	0·439
Schwarzpappel „	13·04	3400—3700	0·387
Birke, „	14·08	—	0·627
Tanne, „	13·86	—	0·481

Digitized by Google

Die Verbrennungswärme der Zellulose beträgt pro 1 *kg* und wenn das gebildete Wasser flüssig auftritt, für:

gereinigte Baumwolle (Berthelot)	4200	Cal.
„ „ (Hohmann)	4188·2	„
aus Papier (Hohmann)	4188·1	„
aus Kupferoxydammonlösung (Hohmann) . .	4174·1	„
mit Bromwasser u. Ammoniak gereinigt (Hohmann)	4191·9	„
Mittel . .	4188·5	Cal.
für gasförmiges Wasser	3591	„

Die Verdampfungskraft verschiedener Holzarten ist nach Brix folgende:

Holzart	Wasser	Aschengehalt		1 *kg* Holz verwandelt *kg* Wasser in Dampf	
		ungetrocknet	getrocknet	ungetrocknetes	getrocknetes
	Prozente			Holz	
Altes Kiefernholz . .	16·1	1·92	2·29	4·18	5·11
Junges „ . .	19·3	1·73	2·15	3·62	4·77
Erlenholz	14·7	0·95	1·11	3·84	4·67
Birkenholz	12·3	1·00	1·14	3·72	4·39
Eichenholz	18·7	1·13	1·39	3·54	4·60
Altes Rotbuchenholz	22·2	1·43	1·84	3·39	4·63
Junges „	14·3	1·39	1·62	3·49	4·25
Weißbuchenholz . . .	12·5	2·17	2·48	3·62	4·28

Nach Winkler ergeben sich bei gleichen Volumen folgende Verhältniszahlen:

Holzart (lufttrocken)	Fichte = 100	Rotbuche = 100
Eiche	169	118
Ulme	156	109
Ahorn	153	106
Birke	152	105
Buche	143	100
Tanne	112	78
Weide	110	77
Pappel	109	76
Kiefer	106	74
Fichte	100	70
Linde	92	64

Digitized by Google

Diese Tabelle ist deshalb von Wichtigkeit, weil das Brennholz fast nie gewogen, sondern gemessen wird, und weil auch das Volum des Holzes bei verschiedenem Wassergehalte weniger großen Schwankungen unterliegt als das Gewicht.

Auf vorstehende Tabelle sowie auf die Erfahrung begründet, ergibt sich, wenn man bestes Buchenholz = 100 setzt, für gleiche Derbholzquantitäten die folgende Wertskala:

I. Brenngüte = 100: Buche, Hainbuche, Birke, Zerr-Eiche, Krummholzkiefer von höherem Standorte, Akazie, harzreiches, altes Kiefer-Kernholz, Schwarzkiefer.

II. Brenngüte = 95 bis 90: Ahorn, Ulme, Esche, harzreiches Lärchenholz, Edelkastanie, gewöhnliches Kiefernholz.

III. Brenngüte = 85 bis 75: Zirbelkiefer, Fichte, Tanne.

IV. Brenngüte = 70: Linde.

V. Brenngüte = 65 bis 60: Erle, Eichen-Anbruchholz, Aspe, Pappel.

VI. Brenngüte = 55 bis 50: Weide, Kiefernsplintholz.

Selbstverständlich hängen jedoch auch diese Werte sehr von der Art der Verwendung ab. So verwendet man, um rasche Temperatursteigerungen zu erzielen, weiches Holz (besonders Nadelholz). Bei Zimmerheizungen rechnet man auf einen Raummeter hartes Holz durchschnittlich $1^1/_2$ Raummeter weiches Holz.

Die verschiedenen Baumteile haben ebenfalls verschiedene Brenngüte. Setzt man die Brenngüte des Stammholzes = 1, so ergibt sich

für Knüppel (Prügel)	0·90 bis 0·80	
„ Reisig	0·90 „ 0·75	
„ Stockholz, ausgekesselt	0·85 „ 0·80	harzreiche Nadelhölzer höher.
„ Wurzelholz	0·65 „ 0·50	
„ Wurzelholz, ausgefault	0·40	
„ Raff- und Leseholz	0·85 bis 0·50	

X. Kapitel.

Fossile feste Brennstoffe. (Allgemeines.)

Alle in den verschiedenen Schichten der Erdrinde vorkommenden kohleartigen Brennstoffe sind aus vegetabilischen Substanzen entstanden und unterscheiden sich voneinander sowohl nach der Natur der denselben zu Grunde liegenden Pflanzen, als nach der verschiedenen Art und Größe der Umwandlung, welche die

Digitized by Google

ursprüngliche pflanzliche Faser erlitten hat. So ist natürlich der Verlauf der Kohlenbildung ganz ein anderer, wenn die vegetabilischen Massen mit Wasser bedeckt wurden, als wenn sie durch eine Überlagerung mit Tonschichten von der Wirkung der Atmosphäre ganz abgeschlossen wurden.

Nach dem geologischen Vorkommen kann man die hieher gehörigen Brennstoffe in folgender Weise einteilen:

1. Jüngere fossile Kohlen (einzelne derselben werden in der Technik als Schwehlkohlen bezeichnet) nämlich:

a) Torf (Alluvium und Diluvium),

b) Braunkohlen (untere Tertiärformation, also jünger als die Kreideformation).

2. Ältere fossile Kohlen (Steinkohlen und Anthrazite) stammen aus der eigentlichen Steinkohlenformation und hinauf durch Keuper und Jura bis zur Kreide.

Alle diese verschiedenen Kohlensorten entstehen aus vegetabilischen Massen durch einen — wie schon angedeutet — mannigfach modifizierten Prozeß, den man als natürliche Verkohlung oder kohlige Vermoderung bezeichnet, und der von dem Schweizer Geologen A. Balzer*) eingehend studiert wurde. Das Wichtigste aus der erwähnten Arbeit möge hier angeführt werden:

Balzer unterscheidet die bei den in Rede stehenden Prozessen auftretenden Vermoderungsprodukte von den Vermoderungsrückständen (den Kohlen).

Über die Vermoderungsprodukte geben Aufschluß die Grubengase, die in den frisch geförderten Kohlen absorbierten Gase, die nachträgliche Veränderung der Kohlen an der Luft (in gewissem Sinne eine Fortsetzung des im Innern der Erde vor sich gehenden Verkohlungsprozesses), endlich künstliche Versuche mit Holz, das man in einer Sauerstoffatmosphäre absperrte.

Die Grubengase sind beim Umwandlungsprozesse der vegetabilischen Substanz entstandene wirkliche Vermoderungsprodukte. Sie enthalten bis 98% Methan, ferner Äthylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasserstoff. Sie brechen entweder aus den Kohlen selbst oder aus Spalten des Nebengesteines hervor, kommen aber auch entfernt von den Kohlen (zu denen sie aber immer in genetischer Beziehung stehen), z. B. in Steinsalzbergwerken vor.

Was die in den Kohlen absorbierten Gase anbelangt, so sind sie gleichfalls als Produkte des natürlichen Verkohlungsprozesses zu betrachten. Nach den Untersuchungen von Meyer**)

*) Vierteljahrschrift der Züricherischen naturforschenden Gesellschaft (siehe auch Muck: „Steinkohlenchemie").

**) Zentralblatt, 1872.

Digitized by Google

gaben 100 *g* Kohle 17 bis 59 cm^3 Gas; er fand darin Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Methan, Äthan (C_2H_6) und wahrscheinlich Butylen (C_4H_8). Wieviel vom Stickstoffgehalte auf Rechnung der vegetabilischen Substanz kommt und wieviel von der eingeschlossenen atmosphärischen Luft herrührt, bleibt unentschieden.

Über das Verhalten des Holzes in einer Sauerstoffatmosphäre liegt folgendes vor: Schon Saussure beobachtete, daß Eichenspäne, unter Sauerstoff abgesperrt, denselben in ein gleiches Volum Kohlensäure verwandeln, was Liebig für feuchtes und einige Zeit der Luft ausgesetztes Holz bestätigte. Nach Wiesner besteht das erste Stadium der Vermoderung von Holz in einem Grauwerden, wobei die Interzellularsubstanz verschwindet und nahezu reine Zellulose zurückbleibt. Feuchte Braunkohlen absorbieren an der Luft Sauerstoff und entwickeln Kohlensäure.

Liebig hat auf Grund seiner Analysen von vermodertem Holz und seiner Versuche mit Holz in einer Sauerstoffatmosphäre gefolgert, daß zuerst der Wasserstoff des Holzes oxydiert werde, während der mit ihm verbundene „Hydratwassersauerstoff" mit dem Kohlenstoffe des Holzes zu Kohlensäure zusammentrete. Mit Berücksichtigung dessen, daß beim Umwandlungsprozesse von Holz in Kohle Methan entsteht, berechnet er, daß Kannelkohle sich als Holzfaser betrachten läßt weniger 3 Moleküle CH_4, 3 Moleküle H_2O und 9 Moleküle CO_2. Braunkohle von Laubach ist Eichenholz weniger 2 H_2O und 3 CO_2. Nach Fleck kann man sich auch die Braunkohle von Stechau entstanden denken aus Kiefernholz durch Austritt von 24% Kohlenstoff und 36% Wasser; die Steinkohle von Zwickau durch Austritt von 28% Kohlenstoff und 42% Wasser.

In ähnlicher Weise hat Griesebach nachfolgendes Schema für die Kohlenbildung aufgestellt. (Siehe Tabelle Seite 165.)

Was die Rolle des Luftabschlusses bei der Kohlenbildung anlangt, so machte Bischof gegenüber den Versuchen mit Holz in Sauerstoff darauf aufmerksam, daß die Kohlenbildung doch wesentlich bei Luftabschluß (wenn auch nur mehr oder weniger vollständig) vor sich gegangen sein müsse, und bestreitet, daß der atmosphärische Sauerstoff zur Kohlenbildung absolut nötig sei. Dieser Abschluß wurde durch Wasser bewirkt, wenn die Kohle sich in flachen Meeresbassins, oder auf seichten Küsten oder auf dem Festlande in Mooren bildete. Luftabschluß trat ferner ein, wenn pflanzlicher Detritus durch sandige, tonige und dergleichen Sedimente überlagert wurde. Bekanntlich beobachtet man in den Flözen in der Regel solche Einlagerungen (Zwischenmittel), ja es zeigt sogar der Aschengehalt der Kohlen die Bestandteile der Schlamm-

Digitized by Google

Holz	Torf	Braunkohle		Steinkohle		Sandkohle
		bituminöses Holz	erdige Braunkohle	Splintkohle	Kannelkohle	
36 C, 44 H, 22 O	33 C, 40 H, 14 O	33 C, 42 H, 16 O	32 C, 30 H, 9 O	24 C, 26 H, — O	20 C, 18 H, — O	40 C, 16 H, — O oder 20 C, 8 H, ½ O
dazu 3 Moleküle CO_2	3 C, — H, 6 O					
„ 2 „ H_2O	— C, 4 H, 2 O					
	36 C, 44 H, 22 O					
Dazu mit aufgenommenem Sauerstoff als Wasser verflüchtigt		— C, 2 H, — O				
und 3 Moleküle CO_2		3 C, — H, 6 O				
		36 C, 44 H, 22 O				
Wenn als Wasser mit hinzutretendem Sauerstoff verflüchtigt sind			— C, 4 H, — O			
und als Wasser entweichen			— C, 6 H, 3 O			
„ „ CO_2 „			1 C, — H, 2 O			
so hat man die Zusammensetzung des Torfes			33 C, 40 H, 14 O			
Wenn von der erdigen Braunkohle				32 C, 30 H, 9 O		
durch hinzutretenden Sauerstoff verbrennen				— C, 4 H, — O		
ferner unter Sauerstoffaufnahme				4 C, — H, — O		
und außerdem direkt als CO_2 flüchtig werden				4 C, — H, 8 O		
so bleibt die Zusammensetzung der Splintkohle				24 C, 26 H, — O		
Von der Splintkohle scheiden sich aus 4 Moleküle ölbildendes Gas					4 C, 8 H, — O	
Es bleibt Kannelkohle					20 C, 18 H, — O	
Aus 2 Molekülen Kannelkohle = 40 C, 36 H, 2 O verflüchtigen sich als Wasser						— C, 4 H, 2 O
ferner durch hinzutretenden Sauerstoff						— C, 18 H, — O
so bleibt Sandkohle						40 C, 16 H, — O
Verbrennt hievon noch durch hinzutretenden Sauerstoff						— C, 16 H, — O
so bleibt Graphit						40 C, — H, — O

Digitized by Google

wässer, in denen sie entstanden sind. Mag auch der im Wasser absorbierte Sauerstoff durch Wellenschlag und Strömungen in einige Tiefe geführt werden, so zersetzen sich doch organische Stoffe, z. B. Flechten, um so schwieriger, je tiefer sie unter Wasser liegen. Nach Hayes oxydieren sich Metalle in einiger Tiefe unter Wasser nicht mehr.

Bezüglich des chemischen Ausdruckes für die kohlige Vermoderung bemerkt Balzer: Die kohlige Vermoderung kann nach Bischof in drei Richtungen erfolgen, je nachdem Kohlensäure und Wasser, Kohlensäure und Methan, oder Kohlensäure, Wasser und Methan sich bilden. In welchen dieser drei Richtungen der Prozeß verläuft, ist von Luftzutritt, Temperatur, Druck, etc. abhängig. Wenn in große Marine- oder Süßwasserbecken der Steinkohlenformation Massen von vegetabilischem Detritus, durch Flüsse hinweg geschwemmt, dem langsamen Kohlungsprozesse anheim fielen, so entstand Methylwasserstoff in großen Quantitäten; wurde das Bassin durch Bodendislokationen trocken gelegt, so verlief der Prozeß mehr als Oxydation. Erfolgte dann wieder eine bedeutende Senkung und Absatz von Sedimenten in beträchtlicher Mächtigkeit, so muß der weitere Umwandlungsprozeß der Kohlen auch ohne äußere Sauerstoffzufuhr, wenn auch nur langsam, gedacht werden.

Der Einfluß der Temperatur äußert sich nach Balzer in folgender Weise: Niedere Temperatur verlangsamt jedenfalls die Kohlenbildung. Nach Lenz ist die Temperatur der tiefsten Schichten des Atlantischen Ozeans zwischen 49 und 57° Breite 1·7° R. Die unteren Wasserschichten haben in Regionen, wo die winterliche Lufttemperatur bis zu 3° R sinkt, eine konstante Temperatur von 4 bis 5° R. Die Verkohlung, welche als freiwillige Zersetzung organischer Substanzen aufzufassen ist, wird gewiß bei solchen Temperaturen nur äußerst langsam verlaufen. Zur Eiszeit z. B. kann diese Umwandlung nur langsam stattgefunden haben.

Der Einfluß des Druckes besteht in folgendem: Ob der Umwandlungsprozeß trotz des Druckes oder gerade infolge dessen leichter vor sich geht und welche Druckverhältnisse die günstigsten sind, ist fraglich; das Beispiel von $CaCO_3$, das bei hohem Drucke unzersetzt bleibt, paßt hier nicht, da bei organischen Reaktionen in zugeschmolzenen Glasröhren Gaserzeugung und chemische Umsetzung bei starkem Drucke und höherer Temperatur etwas ganz gewöhnliches sind. Paraffin zerfällt bei höherem Drucke und höherer Temperatur in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgas- und Äthylenreihe. In solchen Fällen verlaufen bei wechselnden Druck- und Temperatur-

Digitized by Google

verhältnissen die Prozesse oft sehr verschieden; ja sie können sich sogar umkehren.*)

Ein gewisser halbweicher Zustand der von Wasser durchtränkten Masse kann als günstig für die Zersetzung angesehen werden.

Wertvolle Aufschlüsse über die Veränderungen der Kohlen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur und beim Erwärmen geben die analytischen Arbeiten Richters.

Bekanntlich nehmen die Kohlen Sauerstoff aus der Luft durch Flächenanziehung auf. Schon Saussure fand, daß die Buxbaumkohle etwas über das neunfache ihres Volums an Sauerstoff absorbiert. Die Kohle verhält sich überhaupt zu Gasen, wie ein trockener Schwamm zu Wasser; sie saugt sie mit Begierde ein. Hat sie ein Gas bis zur Sättigung aufgenommen, so hat sie noch Absorptionsfähigkeit für andere. Der Sauerstoff wird in der Kohle unter Mitwirkung der Feuchtigkeit verdichtet, ozonisiert, und fängt im aktiven Zustande an chemisch einzuwirken. Hiebei findet Erwärmung statt. Die feingepulverte Kohle der Pulverfabriken kann sich bis zur Entzündung erhitzen.

Richters fand nun, daß das Absorptionsvermögen der Kohle für Sauerstoff bis zu 200° zunimmt, wo dann die Absorption aufhört. Die Wasserstoff- und Sauerstoffmengen der Kohle verhalten sich dann wie 2 : 16, d. h. wie die entsprechenden Mengen im Wasser. Dabei entsteht H_2O und CO_2.

Infolge der Oxydation an der Luft tritt eine Entwertung der Kohlen ein. Sie verwittern, wie man sagt. Form und Farbe ändern sich dabei, Heizwert, Verkokungs-, Back- und Vergasungsfähigkeit verringern sich.

Da nur ein Teil des Wasserstoffes der Kohle oxydiert wird, muß der Wasserstoff in verschiedener Bindung vorhanden sein, ein Umstand, der für die Theorie der Konstitution der Kohlen von Wichtigkeit ist.

Die Vermoderungsrückstände besprechend, kommt Balzer zunächst auf die chemische Konstitution der Holzsubstanz. Die Kohlen sind chemische Abkömmlinge der Zellulose, beziehungsweise der Holzsubstanz. Weder die Konstitution dieser Körper, noch ihre chemischen Beziehungen zueinander sind mit Sicherheit festgestellt. Immerhin scheint in den verholzten Pflanzenteilen die Zellulose ($C_6H_{10}O_5$) nicht im freien Zustande vorhanden zu sein. Aus Tannenholz läßt sich durch Extraktion mit den ge-

*) Hiebei gelten die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes, und eine Zersetzung ist nur dann möglich, wenn infolge genügend hoher Temperatur eine entsprechende Dissoziationsspannung vorhanden ist.

Digitized by Google

wöhnlichen Lösungsmitteln ein gelbweißer Körper von der Formel $C_{30}H_{46}O_{21}$ isolieren, der von Kupferoxydammoniak nur spurenweise gelöst wurde, sich also dadurch von Zellulose wesentlich unterscheidet. Mit Salzsäure gekocht, gab er Traubenzucker und Lignose, $C_{18}H_{26}O_{11}$. Diese letztere, ebenfalls in Kupferoxydammoniak unlöslich, geht, mit Salpetersäure gekocht, in Zellulose und gewisse Körper der aromatischen Reihe über. Behandelt man sie mit Ätzkali, so entsteht Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2$. Nach diesen Reaktionen enthält Tannenholz neben der Zellulosegruppe eine zuckerbildende und eine aromatische Gruppe, wäre also viel komplizierter zusammengesetzt als Zellulose.

Wir wollen von weiteren Spekulationen hierüber absehen und die Frage zu beantworten trachten: Wie verhält sich die Holzsubstanz zu den Kohlen? Man weiß nur, daß beim kohligen Vermoderungsprozesse der Kohlenstoffgehalt und der Gehalt an Asche relativ zunehmen, während Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff abnehmen. Die verschiedenen Kohlenarten vom Torf bis zum Anthrazit zeigen die verschiedensten Stadien dieses Prozesses. Aber der Sprung von einer Kohlenart zur anderen läßt sich durch keine chemische Formel und Umsetzungsgleichung überbrücken.

Balzer stellt nun für die Konstitution der Kohlen folgende Hypothesen auf:

1. Die Kohlen sind Gemenge komplizierter Kohlenstoffverbindungen,

2. letztere bilden eine genetische (und vielleicht eine homologe) Reihe,

3. das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein kompliziertes, das eine Analogie in den aromatischen Verbindungen findet.

Neben dem eigentlichen Kohlungsprozesse kann aber auch, wie Balzer hervorhebt, trockene Destillation stattfinden; z. B.: Bei Kontaktwirkungen und Erdbränden. So hat eruptiver, flüssiger Basalt am Meißner in Hessen die Braunkohle in anthrazitische Steinkohle verwandelt, welche ganz allmählich in unveränderte Braunkohle übergeht. So erzeugte eruptiver Porphyr aus Braunkohlen stengelige Koke an den Kontaktstellen, z. B. in der Fixsterngrube bei Altwasser in Schlesien und zu Braunau in Böhmen. Innere Erdbrände entstehen z. B. bei der heftigen Oxydation eisenkiesreicher Kohlen, so zu Waldenburg in Schlesien.

Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß die Temperatur gegen das Erdinnere zunimmt, läßt sich in einer Tiefe von 2600 *m* mit Wahrscheinlichkeit Siedehitze des Wassers annehmen. Daselbst entstehende Destillationsprodukte können sich weiter oben ver-

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

dichten, indem unten liegende Schichten die Retorte bilden, während das Hangende zur Vorlage wird. Dies, meint Balzer, sei nun der Fall beim Petroleum, welches doch wohl aus Kohlenlagern, bituminösen Schiefern, u. dgl. entstanden sei. In Canada kommen die Erdölquellen aus silurischen und devonischen, in Pennsylvanien wahrscheinlich nur aus devonischen, in Galizien aus Kreide- und Tertiärschichten, bei Hannover kommt eine schwache Quelle aus der Trias hervor (welcher seit Balzer's Äußerung die Ölheimer Funde gefolgt sind).

Hieraus geht hervor, daß das Petroleum sich zum Teile entfernt vom Orte seiner Entstehung vorfindet, was durch Destillation in obigem Sinne sich erklärt. Je nach der Temperatur waren die Produkte verschieden. Paraffin z. B. bildete sich reichlicher bei niedrigen Temperaturen. Welche natürlichen Zersetzungsprodukte dem kohligen Vermoderungsprozesse allein angehören, ist nicht immer leicht zu entscheiden. Wasser, Kohlensäure und Methan entstehen noch jetzt in den Kohlenflözen, weil der langsame Vermoderungsprozeß stetig weiter geht. Desgleichen entstammen die Bestandteile der Grubengase und die in den Kohlen absorbierten Gase diesem Zersetzungsprozesse.

Nimmt man (wie früher) an, in den Kohlen sei Kohlenstoff als solcher enthalten, so erscheinen die Steinkohlenflöze als der Hauptsache nach fertige Gebilde. Nach der oben ausgesprochenen Ansicht dagegen sind sie noch in voller Umwandlung begriffen.

Eine Fülle chemischer Prozesse, schließt Balzer, intensiv und mannigfach zugleich, findet in den Kohlen statt; Prozesse, die man nicht in diesen Gebilden vermuten würde; allein wir sind noch weit entfernt, die ganze Kette der Erscheinungen vom pflanzlichen Detritus bis zur fertigen Kohle exakt chemisch zu begreifen.

Von praktischer Wichtigkeit für den Bergbau sowohl, als von theoretischem Interesse für das Studium der Kohlenbildung ist der Umstand, daß die Temperatur im Innern von Kohlengruben mit wachsender Tiefe rascher steigt als sonst. Ein Fall, wo die Vermutung ausgesprochen worden war, daß die in derartigen Kohlengruben beobachtete hohe Temperatur der Grubenwässer auf das Zuströmen von Thermalwässern zurückzuführen sei, gab Veranlassung, theoretisch zu untersuchen, ob die Kohlenbildung unter Wärmeentwicklung erfolge, und ob diese hinreiche, die fraglichen hohen Temperaturen zu erklären.

Der Verfasser kam hiebei zu folgenden Ergebnissen:*)

---

*) H. Höfer: „Die Wärmeverhältnisse im kohleführenden Gebirge". (Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, 49, 1901.

Digitized by Google

Die mittlere Zusammensetzung der einzelnen Brennstoffsorten im wasser- und aschenfreien Zustande ist nach E. Muck folgende:

							Brennwert	
Holzfaser .	50% C,	6%	H_2,	43%	O_2,	1% N_2	= 4800	Cal.
Torf . . .	59% „	6%	„	33%	„	2% „	= 6000	„
Braunkohle	69% „	5·5%	„	25%	„	0·8% „	= 6800	„
Steinkohle.	82% „	5%	„	13%	„	0·8% „	= 7900	„
Anthrazit .	95% „	2·5%	„	2·5%	„	Spur	= 8300	„

Aus der Analyse berechnet sich der Brennwert der Elementarbestandteile wie folgt:

Holz	0·50	× 8080 +	0·06	× 34000 =	6080 Cal.
Torf	0·59	× 8080 +	0·06	× 34000 =	6807 „
Braunkohle .	0·69	× 8080 +	0·055	× 34000 =	7445 „
Steinkohle . .	0·82	× 8080 +	0·05	× 34000 =	8326 „
Anthrazit . .	0·95	× 8080 +	0·025	× 34000 =	8526 „

Der Unterschied zwischen den so aus den Elementarbestandteilen berechneten und den unmittelbar gefundenen Brennwerten entspricht der Bildungswärme von 1 *kg* der fraglichen Brennstoffe:

Holz	6080 — 4800 =	1280	Cal.
Torf	6807 — 6000 =	807	„
Braunkohle . . .	7445 — 6800 =	645	„
Steinkohle . . .	8326 — 7900 =	426	„
Anthrazit	8526 — 8300 =	226	„

Hier ist es auffallend, daß mit fortschreitendem Kohlungsprozesse der Brennwert steigt, die Bildungswärme aber fällt.

Um nun einen Anhaltspunkt zur Bestimmung der Mengen an fossilen Brennstoffen zu gewinnen, welche aus einem Gewichtsteil Holzfaser gebildet werden können, müssen wir vor allem die in der Kohle eingeschlossenen Gase in Betracht ziehen, welche ja offenbar dem Kohlungsprozesse ihren Ursprung verdanken. Die wichtigsten Bestandteile derselben sind Methan, Kohlensäure und Stickstoff. Letzterer beweist den Zutritt von Luft zu den Kohlenflözen; von ersteren beiden dominiert die Kohlensäure hauptsächlich in den jüngeren (Braunkohlen), während das Methan in den älteren Kohlen (Steinkohlen) vorherrscht. Wir haben es somit in den jüngeren Kohlen hauptsächlich mit der Bildung von CO_2 (Bildungswärme = = 8080 Cal. pro 1 *kg* Kohlenstoff), in den älteren mit der Entstehung von CH_4 (Bildungswärme = 1833 Cal. per 1 *kg* Kohlenstoff) zu tun. Daneben kann noch die Bildung von H_2O (34000 Cal. pro 1 *kg* H_2) und von geringen Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe (C_2H_4) stattfinden.

Digitized by Google

Da nun bei der fortschreitenden Kohlenbildung die Bildungswärme aus den Elementen stets abnimmt, während die Bildungswärme der entstehenden Zersetzungsprodukte einen ziemlich beträchtlichen positiven Wert besitzt, wird die Wärmetönung der Kohlenbildung gleich der Differenz der betreffenden Bildungswärmen sein, und daher dann positive Werte annehmen müssen, wenn die Bildungswärme der Zersetzungsprodukte größer ist, als die Abnahme der Bildungswärmen der Brennstoffe. Um dies zu erreichen, sind aber, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nur sehr kleine Mengen von gebildeten CO_2, H_2O oder CH_4 nötig:

Unterschied der Bildungswärmen von Holz		Diese Wärmemenge entspricht der Bildung von		
		CO_2	H_2O	CH_4
und	Cal.	in % C oder H_2 des ursprüngl. Holzgewichtes		
Torf. . . .	473	5·8% C	1·4% H_2	25·7% C
Braunkohle .	635	7·8% „	1·9% „	34·6% „
Steinkohle .	854	10·5% „	2·5% „	46·5% „
Anthrazit. .	1054	12·0% „	3·1% „	57·4% „

Ebenso entspricht dem:

Unterschiede der Bildungswärme von	die Bildung von		
	CO_2	H_2O	CH_4
	aus %		
Torf und Braunkohle . .	1·0% C	0·5% H_2	8·9% C
Braunkohle und Steinkohle	2·7% „	0·6% „	11·9% „
Steinkohle und Anthrazit .	1·5% „	0·6% „	10·9% „

Vergleicht man diese Zahlen mit dem Unterschiede in der mittleren Zusammensetzung der verschiedenen Brennstoffsorten, so ergibt sich ohne weiteres, daß die Kohlenbildung unter Wärmeentwicklung erfolgen muß.

Um nun von den quantitativen Veränderungen, welche die Holzsubstanz während des Kohlungsprozesses erleidet, ein ungefähres Bild zu erhalten, wollen wir dieselben aus der durchschnittlichen Zusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe ableiten und uns hiebei an das von Griesebach gegebene (allerdings sehr

Digitized by Google

hypothetische) Schema anlehnen. Die Zusammensetzung ist hiebei in Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausgedrückt.

Hienach haben, wir für die Bildung von bituminösem Holz:

$C_{36} H_{44} O_{22}$ = Holz.

Es entweichen:
α) unter Aufnahme von Luftsauerstoff H_2 . . . . . } $C_3 H_2 O_6$
β) direkt aus der Holzsubstanz $3 CO_2$ . . . . . .

und es verbleibt . . . . . $C_{33} H_{42} O_{16}$ = bituminöses Holz.

Für die übrigen Kohlensorten kann man sich den Kohlungsprozeß in folgender Weise verlaufend denken:

$2(C_{36} H_{44} O_{22})$ = Holz.

Es entweichen aus der Holzsubstanz $2(3 CO_2 + 2 H_2 O)$ . . . $= 2(C_3 H_4 O_8)$

und es verbleibt . . . . . $2(C_{33} H_{40} O_{14})$ = Torf.

Hievon entweichen:
α) mit hinzutretendem Luftsauerstoff $3 H_2$ . . . . . } $2(C H_{10} O_5)$
β) direkt $6 H_2 O + 2 CO_2$ . . .

und es bleibt . . . . . $2(C_{32} H_{30} O_9)$ = erdige Braunkohle.

Hievon entweichen:
α) unter Sauerstoffaufnahme $2(C_4 + H_4)$ . . . . . } $2(C_8 H_4 O_8)$.
β) unmittelbar $8 CO_2$ . . . . .

verbleibt . . . . . $2(C_{24} H_{26} O)$ = Splintkohle.

Hievon entweicht unmittelbar $4 C_2 H_4$ . . . . . $2(C_4 H_8)$

und es verbleibt . . . . . $2(C_{20} H_{18} O)$ = Kannelkohle.

Hievon entweichen:
α) unter Sauerstoffaufnahme $9 H_2$ } $H_{20} O$.
β) unmittelbar $H_2 O$ . . . . .

verbleibt . . . . . $C_{40} H_{16} O$ = Sandkohle.

Entweichen hievon noch:
α) unter Sauerstoffaufnahme $7 H_2$ } $H_{16} O$
β) unmittelbar $H_2 O$ . . . . .

so verbleibt schließlich . . . . . C_{40} = Graphit.

Digitized by Google

Hieraus lassen sich annähernd die Gewichtsmengen der Umwandlungsprodukte des Holzes berechnen, welche wir auf ein Gewichtsteil des ursprünglichen Holzes beziehen wollen. Es sind:

Brennstoff	Feste Substanz *kg*	Entwickelte Gase *kg*		
		CO_2	C_2H_4*)	H_2O
Holz	1	—	—	—
Torf	0·797	0·159	—	0·043
erdige Braunkohle	0·674	0·053	—	0·109
Splintkohle	0·398	0·425	—	0·043
Kannelkohle	0·333	—	0·067	—
Sandkohle	0·309	—	—	0·109
Graphit	0·290	—	—	0·086
bituminöses Holz	0·838	0·159	—	0·022

Hieraus berechnen sich die beim Kohlungsvorgange frei werdenden Wärmemengen und es lassen sich die ungefähren Wärmebilanzen für die einzelnen Kohlensorten in folgender Weise berechnen:

I. Holz.

Bildungswärme des Holzes . . . . . 1280 Cal.

II. Torf.

Bildungswärme von 0·797 *kg* Torf . . . . . 643 Cal.
„ „ 0·159 „ CO_2 = 347 Cal. } . . . . 517 „
„ „ 0·043 „ H_2O = 170 „ }
„ Holz — Bildungswärme (Torf + CO_2 + H_2O) = 120 Cal.

Die Umsetzung muß somit unter Aufwand fremder Energien erfolgen.

III. Braunkohlen.

Bildungswärme von 0·674 *kg* Braunkohle . . . . . 435 Cal.
„ „ 0·053 „ CO_2 = 113 Cal. } . . . . 521 „
„ „ 0·109 „ H_2O = 408 „ }
„ „ Torf — Bildungswärme (Braunkohle + + CO_2 + H_2O) = ... 313 „

Die Braunkohlenbildung aus Torf kann sich somit ohne Inanspruchnahme fremder Energien vollziehen und die dabei frei

*) Griesebach nimmt die Bildung von C_2H_4 an, während tatsächlich CH_4 entwickelt wird. Hiedurch werden obige Werte nur um ein geringes alteriert.

Digitized by Google

werdende Wärme wieder — bei Ausschluß von Leitungs- und Strahlungsverlusten — die entstandene Braunkohle wesentlich erwärmen.

IV. Steinkohle (Mittelwerte).

Bildungswärme von 0·346 *kg* Steinkohle . . . . . 147 Cal.

„ „ 0·425 „ CO_2 = 937 Cal.
„ „ 0·041 „ C_2H_4 = −27 „
„ „ 0·079 „ H_2O = 296 „ } . . . 1206 „

Überschuß der Wärmeproduktion über die Differenz der Bildungswärme von Braun- u. Steinkohle = 1206 − 288 = 918 „

Sehen wir vom bituminösen Holze ab, bei dem die Verhältnisse ganz ähnlich, wie beim Torfe liegen, so haben wir für den Wärmeüberschuß bei der Umwandlung von:

1	*kg*	Holz	in	0·797	*kg*	Torf	− 120 Cal.
0·797	„	Torf	„	0·674	„	Braunkohle . . .	+ 313 „
0·674	„	Braunkohle	„	0·346	„	Steinkohle . . .	+ 918 „
0·797	„	Torf	„	0·346	„	„ . . .	+ 1231 „

Diese Werte sind allerdings nicht ganz korrekt, da wir von der Annahme ausgingen, daß nur CO_2, C_2H_4 und H_2O gebildet worden seien, während nach den Analysen der in den Kohlen eingeschlossenen Gase, namentlich bei den Steinkohlen CH_4 eine hervorragende Rolle spielt. Aber die Bildungswärme von C_2H_4 ist = − 642 Cal., jene von CH_4 hingegen 1833 Cal. per 1 *kg* Kohlenstoff, so daß für jedes Kilogramm Kohlenstoff, das sich in CH_4 statt in C_2H_4 umwandelt, + 2475 Cal. an Wärme gewonnen werden, während für jedes Kilogramm Kohlenstoff, das als CH_4 statt als CO_2 entweicht, 6247 Cal. in Abgang kommen. Würde man also selbst annehmen, daß beim Kohlungsprozesse gar kein CO_2, sondern nur CH_4 und H_2 entwickelt würden, was gewiß nicht der Fall ist, so würden sich selbst in diesem ungünstigsten Falle noch immer folgende Wärmeentwicklungen ergeben.

Umwandlung von

1	*kg*	Holz	in	0·797	*kg*	Torf	= − 138 Cal.
0·797	„	Torf	„	0·674	„	Braunkohle . . .	= + 246 „
0·674	„	Braunkohle	„	0·346	„	Steinkohle . . .	= + 333 „
0·797	„	Torf	„	0·346	„	„ . . .	= + 579 „

Dem Wesen nach ganz ähnliche Ergebnisse erhielt F. Toldt*) und F. Fischer.**)

*) l. c.
**) Ztschft. f. angew. Chemie, 1898, Nr. 14.

Digitized by Google

XI. Kapitel.

Torf.

Der Torf kommt hauptsächlich in den kühleren Teilen der gemäßigten Zone vor und bildet das jüngste Glied der fossilen Brennmaterialien, oder mit anderen Worten: er ist das Ergebnis der ersten Stufe der kohligen Veränderung des vegetabilischen Detritus. Er besteht hauptsächlich aus halbverwesten Moosen (namentlich Sphagnum- und Hypnumarten) und anderen Sumpfgewächsen, etc.

Die Torflager, auch Torfmoore genannt, werden nach Stentrupp in Wald-, Wiesen- und Hochmoore unterschieden. Wie schon der Name erkennen läßt, bestehen erstere aus vermoderten Bäumen und sonstigen Waldpflanzen, während über die beiden letzteren Griesebach folgende Angaben macht:

Torfart	Hauptbestandteile	Vorkommen
Moostorf	Sphagnumarten	in Lagern, Nestern oder Gängen aller Moore
Heide- oder Erikentorf	Wurzeln und Stämme von Erica tetralix und Calluna vulgaris	in Hochmooren, deren Hauptbestandteil bildend
Wiesentorf	Wurzeln und Stämme von Glumaceen	in Grünlandmooren, den Hauptbestandteil bildend

F. Schwackhöfer teilt sie in nachfolgender Weise ein:

1. Hochmoore (Heide- oder Moosmoore) finden sich, wie schon ihr Name sagt, vorzugsweise in höheren Lagen, und sind durch das Vorherrschen der Sumpfmoose (Sphagnum) und der Heidepflanzen (Calluna, Erica, Andromeda und Vaccinium) sowie durch das Auftreten der Krummholzkiefer (Pinus pumilis) charakterisiert. Der Untergrund ist tonig und liegt über dem Sommerwasserspiegel. Die Oberfläche besitzt regelmäßig eine Wölbung. An manchen Lokalitäten erreicht die Moorschicht (namentlich in der Mitte) eine Mächtigkeit von 10 bis 15 *m* und darüber; gegen die Ränder hin nimmt dieselbe ab.

2. Niederungsmoore (Wiesen-, Gras- und Grünlandsmoore oder auch Brüche genannt) finden sich meist im Bereiche

Digitized by Google

von Flüssen, Bächen oder Landseen und besitzen eine wesentlich andere Vegetation als die Hochmoore. Sumpfpflanzen und Heidepflanzen fehlen. Dagegen finden sich neben einigen Hypnumarten vorzugsweise sauere Gräser. Der Untergrund ist meist kalkig und liegt unter der Höhe des Sommerwasserspiegels. Die Oberfläche ist horizontal. Die Mächtigkeit ist durchschnittlich geringer als bei den Hochmooren.

Außer diesen beiden Hauptgruppen, deren Charakter in der Regel ganz deutlich ausgeprägt ist, gibt es noch zahlreiche Übergänge oder Zwischenglieder.

Nach seinen äußeren Eigenschaften (also ohne Berücksichtigung seines Vorkommens und seiner botanischen Zusammensetzung) teilt Karmarsch den Torf in folgende Arten:

A. Rasentorf (Farbe weiß oder gelb).

B. Junger, brauner oder schwarzer Torf

a) Fasertorf,
b) Wurzeltorf,
c) Blättertorf,
d) Holztorf.

C. Alter Torf

a) Erdtorf,
b) Pechtorf.

A. Rasentorf, von graugelber bis gelblichbrauner Farbe, daher auch weißer oder gelber Torf genannt. Seine Bestandteile — nur wenig vermoderte Moose — sind in der weißen, schwammigen, sehr elastischen und fein-, aber nicht kurzfaserigen Masse deutlich zu erkennen. Wurzeleinschlüsse kommen in derselben nur vereinzelt und in kleinen Dimensionen vor.

B. Junger, brauner und schwarzer Torf. Trotz seiner dunklen Farbe, die ein weiteres Fortschreiten des kohligen Vermoderungsprozesses erkennen läßt, sind doch noch die organischen Elemente, aus denen er besteht, gut zu unterscheiden. Die Unterabteilungen dieser Torfsorte charakterisieren sich in folgender Weise:

a) Der Fasertorf scheint durch weitere Zersetzung des Rasentorfes entstanden zu sein. Die faserige Struktur blieb hiebei erhalten, doch wurden die Fasern mürbe und zerreiblicher, ja teilweise sogar in eine fast erdähnliche Masse verwandelt. Als weitere Folge der fortschreitenden Vermoderung wurde die Farbe dunkler, die Elastizität der nassen Masse jedoch geringer, so daß sie unter dem Drucke ihres eigenen Gewichtes dichter zusammengepreßt wurde.

b) Andere Sorten bestehen aus kurzfaserigen, manchmal fast erdigen Massen, welche mehr oder weniger:

Digitized by Google

α) mit dicken, hellbraunen, zähen, bastartig aussehenden Büscheln, die lange Fasern enthalten (Fasertorf), oder

β) mit Wurzeln, Halmen und Stengeln verunreinigt sind (Wurzeltorf);

γ) zahlreiche vertrocknete oder halb vermoderte Blätter enthalten (Blättertorf);

δ) mit ziemlich dicken, wenig veränderten holzigen Zweigen, ja mit ziemlich großen Holzstücken vermengt sind (Holztorf).

C. Alter Torf. Die ursprüngliche organische Struktur ist nur mehr wenig oder gar nicht erkennbar. Infolge der fortgeschrittenen Zersetzung ist die faserige Textur in eine erdige übergegangen, deren Dichte manchmal so groß ist, daß der Torf in scharfen Kanten und längs glatten, wachsartig glänzenden Flächen bricht. Etwa — wenn auch nur selten — noch erkennbare organische Überreste sind Wurzeln und Stengel. Die Farbe ist braun bis pechschwarz; seine Festigkeit ist sehr verschieden, so daß einzelne Sorten leicht zerbröckeln, während andere nur schwierig mit dem Hammer zerbrochen werden können. Hienach unterscheidet man die folgenden Abarten:

a) Erdtorf (wozu auch der Bagger- oder Sumpftorf gehört) mit erdiger Textur, matter und rauher Bruchfläche, und ganz oder doch fast ganz ohne Fasern.

b) Pechtorf, dicht, schwer, fest, mit glatten Bruchflächen und scharfeckigen Bruchstücken.

Die mittlere Zusammensetzung des Torfes wird wie folgt angegeben:

Bestandteile in %	Websky*)	Schwackhöfer**)	Scheerer***)	Marsilly***)	Knapp***)
Kohlenstoff .	49·6—63·9	50—60	45·0	50—54	59·10
Wasserstoff .	4·7— 6·8	5— 6	4·7	7— 6	5·83
Sauerstoff . .	28·6—44·1	30—35	25·3	43—40†)	35·16
Stickstoff . .	0·0— 2·6	1— 2	—		
Wasser . . .	—	10—20	25·0	—	—
Asche	—	5—10	—	—	—

Ferstel hat folgende vollständige Analyse eines Torfes von St. Wolfgang in Oberösterreich veröffentlicht:

*) lufttrocken.
**) lufttrocken.
***) wasser- und aschenfrei.
†) mit 1 bis 2% Stickstoff.

Digitized by Google

I. Im Wasser lösliche Bestandteile:

a) Organ. Bestandteile mit Ammoniakspuren		1·50%	1·66%
b) Unorgan. Bestandteile			
$CaSO_4$	0·04%		
$NaCl$	0·01%		
$MgCl_2$	0·01%		
Fe_2O_3	0·05%	0·16%	
Al_2O_3	0·01%		
SiO_2	0·03%		

II. In Salzsäure lösliche Bestandteile:

a) Organ. Bestandteile mit Ammoniakspuren		0·13%	3·07%
b) Unorgan. Bestandteile			
P_2O_5	1·07%		
CaO	1·05%		
MgO	0·30%		
Fe_2O_3	0·12%	2·94%	
MnO	0·04%		
Al_2O_3	0·31%		
SiO_2	0·05%		

III. In Wasser und Salzsäure unlösliche Bestandteile.

a) Organische:			
Humussäure	22·60%		
Humuskohle	34·70%		
Harz	4·10%	82·02%	96·81%
Wachs	1·40%		
Pflanzenfasern	16·22%		
b) Unorganische		0·29%	
c) Wasser		14·05%	
Summe			101·54%

Der Aschengehalt verschiedener Torfsorten ist ein sehr variierender; er schwankt etwa zwischen 1% und 50%. Die Asche besteht durchschnittlich aus:

Sand und Ton (mechanisch beibemengt)	5% — 70%
Kieselsäure (von kieselsäurehaltigen Pflanzen)	1% — 30%
Kalk (teils an CO_2, teils an H_2SO_4 gebunden)	10% — 50%
Eisenoxyd	bis 50%

Chlor und Alkalien sind in geringer Menge vorhanden; der Phosphorsäuregehalt kann unter Umständen bis über 6% steigen, und daher für manche Zwecke unangenehm werden. Auch der Schwefelsäuregehalt kann bedeutend sein.

Digitized by Google

Das spezifische Gewicht des lufttrockenen Torfes variiert je nach seiner Struktur und dem Aschengehalte bedeutend. Karmarsch gibt folgende Zahlen:

Rasentorf	0·113 bis	0·263
junger brauner Torf . . .	0·240 „	0·676
Erdtorf	0·410 „	0·902
Pechtorf	0·639 „	1·039

Aufbereitung (mechanische Reinigung) erhöht das spezifische Gewicht bedeutend, so daß es auf 1·3 bis 1·4 steigen kann.

Torf ist leicht entzündlich, u. zw. um so leichter, je weniger dicht er ist. Der Entflammungspunkt sehr poröser Sorten liegt bei 200° C. Beim Verbrennen gibt er eine lange, stark rußende Flamme.

Der Heizeffekt des Torfes wird wie folgt angegeben (aus der Angabe in Teilen reinem Kohlenstoff in Kalorieen umgerechnet):

Torf mit 30% Wasser und 10% Asche	2090	Scheerer
„ „ 25% „ ohne „	3800	„
„ „ 0% „ „ 15% „	4440	„
„ „ 0% „ „ 0% „	5250	„
trockener Torf ohne Asche	5250	Tunner
„ „ mit 4% Asche	5090	„
„ „ „ 12% „	4686	„
„ „ „ 30% „	3636	„
Torf mit 25% Wasser	3800	„
„ „ 30% „	3313	„
„ „ 50% „	2182	„

Infolge seines geringen spezifischen Gewichtes, sowie seines oft großen Wasser- und Aschengehaltes, welche seinen Transport sehr kostspielig machen, sowie wegen großer Verschiedenheit in seiner Güte, findet der Torf nur lokal als Brennmaterial Verwendung, doch ist dieselbe (z. B. in der norddeutschen Tiefebene) nicht unbedeutend.

In neuerer Zeit wird der Torf jedoch als Desinfektionsmittel (Torfmull oder Torfstreu) und zur Anfertigung von Geweben benützt.

Torfgewinnung.

Die verschiedenen Gewinnungsarten des Torfes lassen sich am einfachsten schematisch darstellen.

1. Stichtorf. Torf von genügender Konsistenz wird einfach mittels des „Torfeisens“ (eine Art Stechschaufel) oder „Stechspaten“ oder mit geeigneten Maschinen in ziegelförmigen Stücken ausgestochen. Man unterscheidet:

Digitized by Google

a) Torfstich mit der Hand:

α) Horizontaler Stich (die Torfziegel werden liegend ausgestochen).

β) Vertikaler Stich (die Torfziegel werden auf der Stirnfläche stehend ausgestochen).

b) Torfstich mit Stechmaschinen (z. B. die Stechmaschinen von Brosowsky, die Torfstechschiffe von E. v. Diesbach und von Hodge).

NB. Der so gewonnene Torf wird in Haufen, auf Hiefeln oder auf Stellagen, teilweise auch mit künstlicher Wärme (Darren) getrocknet.

2. Modeltorf (Streich- oder Baggertorf). Zu erdiger (trokkener) oder zu schlammiger (nasser) Torf kann, zufolge seiner geringen Konsistenz, nicht ausgestochen werden. Hat derselbe die erforderliche Konsistenz, so wird er direkt, sonst nach vorhergehendem Befeuchten (in Netzkästen- oder Gruben) oder Entwässern (in Sammelbehältern oder auf trockener Erde) geformt, was in folgender Art geschieht:

a) Die feuchte Torfmasse wird auf geebnetem und mit einem Bord von Brettern versehenen Boden ausgebreitet, wo sie durch Verdunstung, Einsickern des Wassers in den Boden, durch Stampfen, Schlagen, Treten, etc. hinreichende Konsistenz gewinnt, worauf die Bretterwand entfernt und die Masse mittels scharfer Messer zu regelmäßigen Ziegeln zerschnitten wird (Holland, Bayern, Salzburg, Bremen).

b) Die von oben komprimirte Masse wird in Formen geschlagen:

α) welche für je nur einen Ziegel bestimmt sind (Schlagtorf),

β) welche aus gitterartig abgeteilten Holzrahmen bestehen, also gleichzeitig mehrere Ziegel aufnehmen (Modeltorf).

3. Maschinentorf.

a) Ohne Pressung (eigentlicher Maschinentorf). Der Torf wird mittels Stechmaschinen, Schnecken, Baggermaschinen oder Dampfpflügen gewonnen, in Ziegel geformt und getrocknet. Um einen dichteren Torf zu erhalten, wird der Rohtorf unter Wasserzufluß mit Messerwalzen zerrissen, gesiebt und in einem Bassin absitzen gelassen, aus welchem man ihn in einigen Tagen in Ziegelform aussticht (Schlämmtorf).

b) Mit Pressung (Preßtorf).

α) Mit Trockenpressung. Das aus entwässerten Mooren durch Pflügen erhaltene Torfklein wird gesiebt, in der Wärme getrocknet und in einer kräftig wirkenden Ziegelpresse geformt. Derartiger Torf zerfällt jedoch im Feuer und ist wegen des Trocknens teuer.

Digitized by Google

β) Mit Naßpressung, wobei das Wasser größtenteils durch Druck entfernt wird.

Ähnlich wie bei der Bauziegelfabrikation hat man auch hier verschiedene Prinzipien bei der Konstruktion der Formmaschinen angewendet, auf welche hier einzugehen uns zu weit führen würde.

Sehr zweckmäßig, wenn auch wenig gebräuchlich, sind Torfkugeln, da hiedurch die gleichförmige Beschickung des Rostes weit leichter gelingt als mit Ziegeln und das oftmalige Nachschüren erspart wird.

Analysen einiger trockener Torfsorten:

Fundort	Zusammensetzung des trockenen Torfes					Wassergehalt des lufttrockenen Torfes %	Spezifisches Gewicht	Eigenschaften des Torfes	Beobachter
	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Asche %				
Cappoge, Irland	51·05	6·85	39·55		2·55		—	—	Kane
Kulbeggen, „	61·04	6·87	30·46		1·83	10 bis 25 %	—	—	„
Philipstown, „	58·69	6·97	1·45	32·88	1·99		0·405	blaß rotbraun, mit Wurzeln	„
Wood of Allen, Irland	61·02	5·77	0·81	32·40	7·90		0·619 bis 0·072	tief schwarzbraun, fest und dicht	„
Vulcaire bei Abbeville	57·03	5·63	2·09	29·67	5·58	—	—	dunkelbraun, ohne Pflanzenreste	Régnault
Lony bei Abbeville	58·09	5·93	31·77		4·61	—	—	dto.	„
Framont	57·79	6·11	30·37		3·33	—	—	weniger vollständ. zersetzt als die beiden vorigen	„
Rammstein, Rheinpfalz	62·15	6·29	1·66	27·20	2·70	16·7	—	fest und dicht, ohne Pflanzenreste	Walz
Steinwenden, Rheinpfalz	57·50	6·90	1·75	31·81	2·04	16·0	—	etwas leichter	„
Niedermoor, Rheinpfalz	47·90	5·8	42·80		3·50	17·0	—	leichte Filzmasse	„
Preußen	50·13 bis 55·01	4·20 bis 5·36	31·14 bis 35·24		8·20 bis 21·17	15·17 bis 21·7	—	—	—
Friesland	57·16	5·65	33·39		3·80	—	—	dicht	Mulder
„	59·86	5·52	33·71		0·91	—	—	leicht	„
Holland	50·85	4·64	30·25		14·25	—	—	—	„
Bremen	57·84	5·85	0·95	32·76	2·6	—	—	schwarzbraun, dicht u. schwer	Bräuninger
„	57·03	5·56	1·67	34·15	1·57	—	—	dto.	„

Digitized by Google

Fundort	Zusammensetzung des trockenen Torfes: Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %	Sauerstoff %	Asche %	Wassergehalt des lufttrockenen Torfes %	Spezifisches Gewicht	Eigenschaften des Torfes	Beobachter
Schopfloch, Württemberg .	53·59	5·60	2·71	30·32	8·10	20 0	—	braunschwarz und dicht, unterste Schicht	Bräuninger
Sindelfingen, Württemberg .	45·44	5·28	1·46	26·21	21·60	18·0	—	dto., mittlere Schicht	„
Baden	46·75 bis 60·79	3·57 bis 7·01	0·67 bis 6·33	26·87 bis ? 49·01	0·89 bis 14·76	11·77 bis 18·55	—	—	Nessler und Petersen
Berlin, Havelniederung	56·43	5·32	38·35		9·86	17·63	aschenfrei berechnet	schwer, dicht, braun	Jaeckel
Berlin, Havelniederung	53·51	5·90	40·59		6·60	19·32		leicht, locker	„
Hamburg, Moor	57·20	5·32	37·56		2·31	18·83		rotbraun, schwer	„
Grunewald . . .	49·88	6·5	1·16	42·42	3·72	—	—	—	Websky
Harz	50·86	5·80	0·77	42·70	0·57	—	—	—	„
„	62·54	6·81	1·41	29·24	1·09	—	—	—	„
Limm	59·47	6·52	2·51	31·51	18·53	—	—	—	„
Hundsmühl . . .	59·70	5·70	1·56	33·04	2·92	—	—	—	„
Haspelmoor . .	58·93	5·72	35·35		8·43	15·50	aschenfrei berechnet	Preßtorf	Kraut
Neustädter Hütte	59·61	5·43	31·64		3·32	10·31	—	„	„
Montanger . . .	54·01	4·84	28·56		12·59	17·11	—	präparierter Torf nach Challeton	„
Neufchâtel . . .	46·78	4·38	28·56		20·28	15·72	—	dto.	„
Kolbermoor . . .	58·51	6·17	35·32		4·21	15·50	aschenfrei berechnet	Preßtorf	Wagner
Schweiz	40·10	4·53	2·84	21·51	7·87	23·17	—	„	Goppelsröder
Schonen	51·38	6·49	1·68	35·43	5·02	—	1·07	auffallend dicht	Jacobsen

XII. Kapitel.

Braunkohlen.

Die Braunkohle bildet die nächste Stufe des kohligen Vermoderungsprozesses und entstand meist durch Umwandlung harzreicher Pflanzen (in den älteren Schichten hauptsächlich Nadelhölzer, Palmen und Zypressen; später Laubhölzer).

Sie hat ein spezifisches Gewicht von 0·8 bis 1·8 (bei sehr aschenreichen Kohlen) gewöhnlich aber von 1·2 bis 1·5. Die Farbe

Digitized by Google

ist sehr verschieden, der Strich meist braun. An der Luft nimmt sie leicht Sauerstoff auf und gibt Kohlensäure ab, wodurch, infolge des Kohlenstoffverlustes, ihr Brennwert kleiner wird, anderseits aber eine Erwärmung derselben stattfindet, die bei größeren Haufen sogar zur Selbstentzündung führen kann.

Die Braunkohlen kommen nicht vor der Tertiärperiode vor. Die in den Kohlenlagern auftretenden Gase bestehen bei Braunkohlen meist aus Kohlensäure (nicht aus Kohlenwasserstoffen, wie bei den Steinkohlen). Zitowich fand einige dieser Gase wie folgt zusammengesetzt:

	In böhmischen Patent-Braunkohlen:		In erdigen Kohlen minderer Qualität:
Kohlensäure	89·66	82·40	83·99
Kohlenoxyd	1·80	3·00	1·04
Stickstoff	8·03	14·15	14·91
Sauerstoff	0·51	0·45	0·65
Summe	100·00	100·00	100·59

Gase aus:	Julius-Schacht in Brüx		Rossitzer Kohle	Braunkohle v. Habichtswald
Kohlensäure	37·62	35·13	31	91
Kohlenoxyd	—	—	—	9
Methan	33·34	36·06	30	—
Stickstoff	29·04	28·81	20	—
Sauerstoff	—	—	—	—
C_2H_6	—	—	19	—
Beobachter:	Österr. Schlagwetter-Kommission.		Dr. Brook-mann.	Dr. Brook-mann.

Während man die Braunkohlen früher gewöhnlich in
Lignite oder faserige Braunkohlen,
erdige Braunkohlen, und
muschelige Braunkohlen
einteilte, hat Zinken folgende Einteilung empfohlen:

1. Gemeine Braunkohle, derb, mehr oder weniger fest und dicht; mit dichtem, bis ins Erdige übergehendem, ebenem bis flach muscheligem, mattem oder schwach schimmerndem Bruche, hellbrauner bis schwarzbrauner Farbe und hellglänzendem Strich. Sie vermittelt den Übergang von Erdkohle in Pechkohle und erfolgt beim Abbau als Stückkohle, als kleinere Knorpelkohle und als Grus oder Gries (Grob-, Mittel- und Fein-Gries).

2. Erdige Braunkohle. Mehr oder weniger leicht zerbrechlich, hell- bis dunkelbraun, von mattem und unebenem Bruche,

Digitized by Google

rauh anzufühlen und ohne alle organische Struktur. Die hellen Sorten geben eine längere, die dunkleren eine kürzere, aber intensivere Flamme. Als Varietäten gelten:

a) Schwehlkohle, zur Destillation verwendet.

b) Schmierkohle, in der Provinz Sachsen zu Kohlensteinen dienend,

c) Aschengrund, bei Köln als Düngmaterial benützt.

d) Kölnische Umbra oder kölnische Erde, statt der echten oder türkischen Umbra als Farbe verwendet.

e) Rußkohle, in Böhmen.

3. Lignit oder faserige Braunkohle. Mehr oder weniger fossile Holzmassen, gelb bis dunkelbraun, Härte = 1—2 (Mohs' sche Skala), spezifisches Gewicht 0·5 bis 1·4, Bruch dem Charakter des Holzes entsprechend. Varietäten:

a) Bastkohle.

b) Nadelkohle.

4. Schieferkohle. Schiefrig, dicht, bräunlichschwarz bis schwarz.

5. Papierkohle. Dünne, biegsame Lagen von grauer bis dunkelbrauner Farbe.

6. Blattkohle. Aus sehr dünnen, übereinander liegenden Pflanzenblättern gebildet.

7. Schilfkohle. Schilfartige, längsgestreifte Partien, bandartige Lagen bildend.

8. Moorkohle. Derb, ohne Holztextur, von ebenem bis unebenem und flachmuscheligem Bruche und zum Teile dickschiefrig; meist locker, schwammig und zerbrechlich; dunkelbraun bis pechschwarz. Spezifisches Gewicht = 1·2 bis 1·3. Meist Begleiter der Lignitablagerungen und in deren unteren Partien oder Zwischenräumen abgesetzt.

9. Pechkohle. Derb, spröde bis zähe, selten sehr fest, schwarzbraun bis pechschwarz; pech-, wachs- oder schwach fettglänzend; Strich braun, Bruch unvollkommen bis flach muschelig; Härte 2·3; spezifisches Gewicht 1·2 bis 1·3; findet sich in der Nähe eruptiver feurigflüssig gewesener Gesteinsmassen.

10. Glanzkohle. Derb, vollkommen muschelig, dunkelschwarz und stark glänzend. Die festeste und härteste Sorte. Härte = 2·5 bis 3·0; spezifisches Gewicht = 1·2 bis 1·5.

11. Gagat (vom Flusse Gages in Licien). Dicht, vollkommen muschelig, samt- oder pechschwarz. So fest und wenig spröde, daß er sich gut zu Schmucksachen bearbeiten läßt. (Jet oder Jayet).

Digitized by Google

12. Stengelige Braunkohle. Mit stengeliger Absonderung, braun, etwas fester als gemeine Braunkohle, sonst von ähnlicher Beschaffenheit.

Die durchschnittliche Zusammensetzung der Braunkohlen mittlerer bis guter Qualität läßt sich etwa wie folgt angeben:

Kohlenstoff	50	bis	65%
disp. Wasserstoff	1	„	2%
chemisch geb. Wasser	20	„	30%
hygroskop. Wasser	10	„	25%
Asche	5	„	10%

Ihr Stickstoffgehalt erreicht selten 1%.

Der Wassergehalt ist sehr verschieden; er beträgt bei frisch geförderter Kohle . . . . . 30 bis 40%,
ja manchmal bis 60%,
bei lufttrockenen Kohlen . . . . . 10 bis 30%,
und bei 100° vollständig getrocknete Kohlen nehmen
an der Luft rasch etwa . . . . . 10 „ 15%
Feuchtigkeit auf.

Der Aschengehalt schwankt zwischen 1 und über 50%; auch enthalten sie meist 1—2%, manchmal auch mehr, an Eisen gebundenen (sogenannten schädlichen oder verbrennlichen) Schwefel.

Der organische Anteil der Braunkohlen besteht größtenteils aus Ulminsäure, Humussubstanzen und harzigen Produkten. Im übrigen sind die Braunkohlen, selbst aus einem und demselben Flöz stammend, sehr verschieden zusammengesetzt.

Die nachfolgende Tabelle bringt die Zusammensetzung einiger Braunkohlensorten zur Ansicht.

Die Braunkohlen spielen namentlich in Österreich eine hervorragende Rolle als Brennmaterial. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung und den Brennwert verschiedener Braunkohlensorten nach Ländern geordnet:

Digitized by Google

Fundort	Gas- Giebigkeit %	Koke- Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel: Gesamt-	Schwefel: verbrennlicher	Schwefel: nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
A. Österreich-Ungarn.													
a) Niederösterreich.													
Oberwölling, schwarze Glanzkohle	—	—	55·15	—	—	—	—	10·24	—	4·70	—	ca. 4000	Schwackhöfer
„ „ „	—	—	56·78	5·00	25·86	—	—	8·45	—	—	3·91	—	Scharbenheimer u. Schiff
Grillenberg, Durchschnitt . .	—	—	42	3·2	16·5	0·3	30	8	0·9	—	—	ca. 3000	—
b) Oberösterreich.													
Trauntaler Lignit	—	—	39·58	3·19	16·35	0·45	32·26	8·17	—	0·29	—	3332	Schwackhöfer
„ „	—	—	46·7	3·5	25·5	—	15·0	9·0	—	—	—	—	C. v. Hauer
c) Steiermark.													
Stoder	—	—	—	—	—	—	9·70	11·05	—	—	—	5732 B.	k. k. geol. R.-A.
Fohnsdorf (Mittel von 3 Jahren)	25·73	63·32	—	—	—	—	6·03	4·92	0·96	—	—	—	Jüptner
„ Grieskohle	—	—	58·25	3·55	16·96	0·28	11·30	8·40	—	1·26	—	5180	Brennstoff Vers. Stat. in Pfibram
Leoben, Seegraben (Mittel v. 3 Jahr.)	30·07	54·82	—	—	—	—	10·77	4·34	—	—	—	—	Jüptner
„ schwarze Glanzkohle .	—	—	52·2 bis	3·5 bis	17·0 bis	0·4 bis	5·0 bis	5·0 bis	—	0·2 bis	—	5500	Schwackhöfer
	—	—	61·7	4·2	20·1	0·8	12·5	12·0	—	0·5	—	6000	„
Göriach	—	—	44·87	3·25	16·76		24·60	9·20	—	1·32	—	3779	Südb. Walzwerk
Zangtal (Durchschn. aus 3 Analysen)	—	—	—	—	—	—	27·91	5·41	—	—	—	3645	k. k. geol. R.-A.
„ (Durchschnitt)	—	—	56·23	4·22	27·45		—	10·33	—	1·77	—	—	Schwarz
„ („)	—	—	—	—	—	—	30·58	—	—	—	—	3256	„
Rosental, Hochegger-Bau . . .	—	—	57·93	4·34	28·54		—	6·81	—	2·38	—	5056	„
„ „ . . .	—	—	—	—	—	—	32·98	—	—	—	—	3358	„

Digitized by Google

Schaflos, frisch gebrochen . .	—	—	56·79	3·59	31·20	—	7·12	—	0·94	—	4633	Schwarz
„ „ „ . .	—	—	—	—	— | —	32·03	—	—	—	—	3280	„
„ 3 Monate gelagert . .	—	—	58·87	4·47	27·82	—	8·14	—	0·70	—	5122	„
„ 3 „ „ . .	—	—	—	—	— | —	21·42	—	—	—	—	4027	„
Köflach, Ditterbau	—	—	62·75	4·82	25·73	—	6·17	—	0·53	—	5640	„
„ „	—	—	—	—	— | —	28·00	—	—	—	—	4140	„
„ Augustgrube	—	—	59·51	5·12	30·01	—	4·58	—	0·78	—	5303	„
„ „	—	—	—	—	— | —	28·44	—	—	—	—	3491	„
„ Pendelbau	—	—	42·87 bis	3·65 bis	19·37 bis	0·31 bis	29·03 bis	4·77 bis	—	0·16 bis	—	3659 bis	Schwackhöfer
„ „	—	—	51·33	4·03	19·76	0·48	21·68	2·72	—	0·20	—	4485	„
„ Franciscischacht . . .	—	—	43·02	3·46	15·32	1·06	26·75	10·39	—	0·73	—	3861	„
„ Piberstein, Ia Stückkohle	—	—	53·8	4·2	18·0	0·7	21·9	1·3	—	0·3	—	4903	„
„ „ IIa „	—	—	45·8	3·6	15·9	0·5	30·0	4·1	—	0·2	—	4138	„
„ „ Nußkohle .	—	—	42·8	3·5	14·9	0·9	30·8	7·6	—	1·0	—	3845	„
„ „ Feingries .	—	—	41·9	3·4	14·9	0·4	31·6	7·7	—	0·2	—	3724	„
„ Lignit (Mittel von 3 Jahren)	39·70	37·70	—	—	— | —	19·00	3·60	0·62	—	—	—	Jüptner
Radldorf	—	—	64·7	3·6	6·7	5·0	18·2	—	—	1·8	6000	Südb.-Walzwerk
„	—	—	—	—	— | —	2·79 bis	3·12 bis	—	—	0·96 bis	5846 bis	Triester Handels-
	—	—	—	—	— | —	4·55	9·71	—	—	2·7	6112	akademie
„ Südgehänge	—	62 bis	—	—	— | —	18·3 bis	—	—	—	—	—	Kladno
	—	69	—	—	— | —	23·3	—	—	—	—	—	„
„ Nordgehänge	—	5·85 bis	—	—	— | —	12·6 bis	—	—	—	—	—	„
	—	76·5	—	—	— | —	39·0	—	—	—	—	—	„
Trifail, Stückkohle (Mittel a. 4 Anal.)	—	—	49·95	3·67	16·93	0·97	20·15	8·43	—	1·64	—	4386	Schwackhöfer
„ Förderkohle („ „ 3 „)	—	—	46·43	3·21	16·01	0·85	23·31	9·89	—	1·46	—	4006	„
„ Grieskohle („ „ 2 „)	—	—	44·77	3·33	16·60	1·02	22·46	11·82	—	1·26	—	3889	„
„ Staubkohle	—	—	43·04	3·27	16·64	0·89	26·20	9·96	—	1·22	—	3705	„
Altenmarkt, Ia Qualität . . .	—	—	66·42	4·88	17·59	8·10	2·02	—	0·39	—	—	R. Schöffel
„ IIa „	—	—	—	—	— | —	9·98	5·38	—	—	—	—	„
„ IIIa „ . . .	—	—	—	—	— | —	9·99	17·3	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Fundort	Gas-Giebigkeit %	Koke-Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel: Gesamt-	Schwefel: verbrennlicher	Schwefel: nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
d) Tirol.	Bitumen												
Häring, beste Qualität	27·3	—	65·5	—	—	—	—	6·0	—	—	2·86	5122	—
„ schlechteste Qualität	10·1	—	44·7	—	—	—	—	22·0	—	—	4·4	3500	—
„ Grieskohle (Mittel aus 2 Analysen)	—	—	52·19	3·59	16·96	1·05	6·24	19·97	—	3·90	—	4714	Schwackhöfer
Borgo	—	—	50·36	3·69	19·80	0·42	16·55	9·18	—	3·13	—	4409	„
Kössen	—	—	—	—	—	—	12·5 bis 13	7·8 bis 8	—	—	5	—	—
e) Kärnten.												—	—
Wiesenau, Neuanlage	—	—	63·37	5·70	24·13		—	6·80	—	—	—	6048	—
Lavanttal	—	—	44	3·4	15·61		26·53	10·46	—	—	—	3825	R. Schöffel
Liescha	—	—	65·61	4·80	18·10		—	11·16	—	—	—	6269	—
Feistritz a. d. Gail bergfeucht	—	—	36·56	3·82	14·65	1·09	34·04	9·84	—	—	—	3227	J. Oser
Lignit lufttrocken	—	—	46·87	4·89	18·77	1·39	15·45	12·60	—	—	—	4442	„
Sonnberg, lufttrocken	—	—	50·22	3·94	12·30		13·34	15·94	4·26	—	—	4657	Techn. Gewerbe-Museum in Wien
f) Krain.													
Bella-Möttnig	—	—	—	—	—	—	17 bis 13	15 bis 5	—	—	0·8 bis 2·3	3650 bis 5000	—
Johannestal	—	—	—	—	—	—	22	9	—	—	—	3850	—
g) Görz und Gradiska.													
Britof	—	75·6	—	—	—	—	4·05	5·58	8·86	—	—	—	—

Digitized by Google

***h*) Istrien.**													
Carpano-Vines	—	—	61·26 bis 63·79	4·04 bis 4·56	18·29 bis 13·86	1·27 bis 1·11	2·02 bis 2·23	13·12 bis 14·45	—	7·89 bis 7·25	—	5637 bis 6156	—
					14·10								
***i*) Dalmatien.**													
Strmizza	—	—	53·88	3·23	20·85	1·07	1·55	25·85	1·39	—	—	4721	Techn. Gewerbe-Museum in Wien
Siverić (Mittel aus 2 Analysen)	—	—	52·36	3·71	28·61		16·11	5·90	—	4·64	—	4582	Schwackhöfer
Velusić, lufttrocken	—	—	56·43	4·90			2·85	3·64	3·57	—	—	4832	Techn. Gewerbe-Museum in Wien
Ruda bei Sinj	—	—	53·69	6·57	6·13		—	23·70	—	—	—	5096	Fuchs u. Schiff
Insel Pago	—	—	—	—	—	—	10·77	4·43	—	—	—	4245	k. k. geol. R.-A.
Cavoglave	—	—	—	—	—	—	20·88	14·25	—	—	—	2600 bis 3500	„
***k*) Böhmen.**													
Friedland	—	—	55·0	5·5	34·0		—	5·5	—	—	—	4000	—
Mar. Schein, Austr.-Teuton.-Schacht	—	—	48·00	3·70	14·27	0·74	26·25	7·04	—	0·54	—	4301	Schwackhöfer
Teplitz, Walzwerkschacht . . .	—	—	44·93	3·21	12·51	0·64	34·28	4·43	—	0·50	—	3925	„
„ Franz Josefschacht (Mittel)	—	—	51·35	3·71	15·15	0·88	25·59	3·32	—	0·51	—	4547	„
Dux, Frauenlobschacht, Nußkohle I^a (Mittel aus 2 Analysen) . .	—	—	50·12	4·06	13·14	0·65	25·50	6·53	—	0·93	—	4630	„
Bilin-Schwaz, Nußkohle (Mittel aus 2 Analysen)	—	—	49·20	3·71	14·31	0·81	26·42	5·55	—	0·95	—	4409	„
Ossegg, Alexanderschacht, Nußkohle I^a (Mittel aus 2 Analysen)	—	—	62·71	4·40	14·24	0·76	16·73	1·16	—	0·46	—	5750	„
Bruch (ohne Sortimentangabe) .	—	—	58·78	4·63	14·47	0·50	20·15	1·47	—	0·44	—	5469	„
Brüx, Annaschacht	—	—	51·57	3·96	14·02	0·53	24·41	5·51	—	0·94	—	4695	„
Seestadtl, Ellyschacht, Glanzkohle	—	—	66·28	5·92	13·46	0·65	10·63	3·06	—	1·28	—	6567	„
Komotau-Saaz, Humboldtschacht	—	—	45·34	3·23	12·58	0·97	33·34	4·54	—	0·67	—	3971	„
Chodau-Münchhof	—	—	52·5	4·7	13·0	0·7	23·1	7·0	—	—	—	5000	—
Johann-Zeche bei Wintersgrün	—	—	59·7	7·5	11·9	0·4	11·0	8·4	—	—	1·1	6220	—
					11·0								
Friedrich Anna-Zeche bei Grasseth	—	—	46·3	3·3	10·3	0·6	35·5	3·4	—	—	0·5	4144	—
Zieditz, gewöhnliche Kohle . .	—	—	56·4	5·6	8·7	0·5	21·9	4·3	—	—	0·9	5652	—
„ Pechkohle	—	—	73·4	8·6	10·2	0·6	2·8	2·5	—	—	3·5	8028	—
Haberspirk, Gaskohle	—	—	60·9	6·5	10·6	0·6	16·6	3·6	—	—	1·6	6258	—
„ jüngere Braunkohle	—	—	44·8	3·9			33·9	5·5	—	—	0·7	4141	—

Digitized by Google

Fundort	Gas- Giebigkeit %	Koke-	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel Gesamt-	verbrennlicher	nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
l) Mähren.													
Gaya, bituminöses Holz	—	—	36·0	2·55	12·16	0·57	30·79	17·93	—	2·83	—	3101	—
„ „ „	—	—	41·8	3·53	13·68	0·36	38·13	3·22	—	1·61	—	3801	—
„ Schwehlkohle	—	—	80·73	2·69	8·18		2·05	5·60	—	0·30	—	7032	k. k. geol. R.-A.
m) Galizien.													
Glinsko	—	—	64·5				21·01	14·5	—	—	—	4197	—
Nowosielica-Dzurow.	—	—	53·21	3·79	19·47	0·83	14·60	8·10	—	—	—	4612	—
n) Ungarn.													
Salgó-Tarjáner Braunkohle. . .	—	—	51·81	3·79	13·97	0·67	11·37	18·39	—	0·94	—	4950	Schwackhöfer
Ajker Braunkohle	—	—	46·26	2·74	13·69	0·10	16·44	20·77	—	1·85	—	4160	„
B. Deutschland.													
Fette Braunkohle von Ellbogen	—	26·0	77·64	7·85	14·51	—	—	—	—	—	--	—	Régnault
„ „ „ „	—	23·12	76·58	8·27	15·15	—	—	—	—	—	—	—	Scheurer-Kestner
Erdige, stengelige Braunkohle vom Meißner.	—	—	70·12	3·19	7·59	—	—	—	—	—	—	—	Kühnert
Erdige Pechkohle vom Meißner	—	—	56·60	4·75	27·15	—	—	—	—	—	—	—	„
„ „ von Ringkuhl, Hirschberg.	—	—	60·83	4·36	24·64	—	—	—	—	—	—	—	„
Erdige Pechkohle von Habichtswald	—	—	57·26	4·52	26·10	—	—	—	—	—	—	—	„
Glanzkohle von Ringkuhl . . .	—	—	66·11	4·82	18·51	—	—	—	—	—	—	—	„
Erdige Braunkohle (pechkohlenartig) von Habichtswald. . .	—	—	54·18	4·20	26·98	—	—	—	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Erdige Braunkohle (unterste Schicht) von Ringkuhl . . .	—	—	52·98	4·09	21·91	—	—	—	—	—	—	—	Kühnert
Erdige Braunkohle (mittlere Schicht) von Ringkuhl . . .	—	—	54·96	4·01	22·31	—	—	—	—	—	—	—	„
Erdige Stillberger Braunkohle	—	—	50·78	4·62	21·38	—	—	—	—	—	—	—	„
„ Braunkohle von Helmstedt, Grube Prinz Wilhelm .	—	—	68·57	4·84	19·87	—	—	—	—	—	—	—	Varentrapp
Erdige Braunkohle von Helmstedt, andere Grube	—	—	67·88	6·85	17·46	—	—	—	—	—	—	—	„
Erdige Braunkohle v. Schöningen	—	—	63·71	5·07	22·79	—	—	—	—	—	—	—	„
„ „ „ „	—	—	64·80	4·54	23·12	—	—	—	—	—	—	—	„
Lignit von Ringkuhl	—	—	51·70	5·25	30·37	—	—	—	—	—	—	—	Kühnert
„ „ Köln	—	—	63·42	4·98	27·11	—	—	—	—	—	—	—	Régnault
Braunkohle vom Meißner . . .	—	47·6	73·00	4·93	22·07	—	—	—	—	—	—	—	„
Lignit von Laubach in Hessen-Darmstadt	—	—	57·62	6·06	36·32	—	—	—	—	—	—	—	Liebig
C. Schweiz.													
Lignit von Usnach, Zürichersee	—	—	57·29	5·83	36·88	—	—	—	—	—	—	—	Régnault
D. Frankreich.													
Erdige Braunkohle von Dax . .	—	46·6	74·19	5·88	20·13	—	—	—	—	—	—	—	„
Braunkohlen des Bassins von Aix	—	35·6	73·79	5·29	20·92	—	—	—	—	—	—	—	„
„ aus den Mittelalpen	—	48·0	72·19	5·36	22·45	—	—	—	—	—	—	—	„
Erdige Braunkohle von Bouches du Rhône	—	—	63·01	4·58	18·98	—	—	—	—	—	—	—	„
Braunkohlen v. Rocher bleu d'Aix	—	48·0	72·98	4·04	22·98	—	—	—	—	—	—	—	Scheurer-Kestner
„ von Manosque . .	—	40·0	66·31	4·85	28·84	—	—	—	—	—	—	—	„
Fette Braunkohle von Basses-Alpes	—	48·0	72·19	5·36	22·45	—	—	—	—	—	—	—	Régnault
„ „ „ Manosque .	—	37·9	70·57	5·44	23·99	—	—	—	—	—	—	—	Scheurer-Kestner
E. Irland.													
Lignit von Lough-Neagh . . .	—	—	58·56	5·95	26·85	—	—	—	—	—	—	—	Kane
„ „ „ „ . . .	—	—	51·36	7·35	25·08	—	—	—	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Fundort	Gas- Giebigkeit %	Koke- Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel Gesamt	Schwefel verbrennlicher	Schwefel nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
F. Griechenland.													
Lignit	—	—	60·36	5·00	25·62	–	—	—	—	—	—	—	Régnault
G. Rußland. (Europa und Asien.)													
Ferghana	35·7	64·3	73·75	4·33	21·36	0·68	—	—	—	—	—	6821	Alexejeff
Helat, Kaukasus	39·6	60·4	75·51	4·77	17·92	1·80	—	—	—	—	—	7120	„
Petschora	55·1	44·9	65·71	4·11	28·85	1·33	—	—	—	—	—	5792	„
Tschulkowa, Riasan	49·5	50·9	72·65	5·14	21·30	0·91	—	—	—	—	—	6918	„
Malewka, Toula	57·1	42·9	68·66	4·89	25·43	1·02	—	—	—	—	—	6565	„
Guschér von Helat (Gagat) . .	55·3	44·7	74·74	5·79	18·67	0·80	—	—	—	—	—	7554	„
Schwarzer Lignit (Kirgisensteppe)	70·1	29·9	60·42	4·00	35·15	0·43	—	—	—	—	—	4860	„
Brauner „ („)	66·4	33·6	62·79	5·56	31·39	0·26	—	—	—	—	—	5875	„
Kohle von Menselinsk a. d. Kama	68·5	31·5	61·51	5·81	32·70	0·98	—	—	—	—	—	5830	„
Albertit (Asphalt)	57·1	42·9	84·91	8·67	3·87	2·55	—	—	—	—	—	9433	„
Russischer Boghead II, Toula .	80·1	19·9	77·38	10·14	18·82	0·66	—	—	—	—	—	9104	„
„ „ I, Riasan	86·4	13·6	70·00	8·56	20·59	0·85	—	—	—	—	—	8595	„
H. Amerika.													
Erdige Braunkohle von Wigan .	—	—	80·21	6·30	8·54	—	—	—	—	—	—	—	J. A. Philipps
„ „ „ Concep-tion-Bay	—	—	70·33	5·84	16·34	—	—	—	—	—	—	—	Playfer
Lignit von Sandy Bay, Patagonien	—	—	62·19	5·08	19·44	—	—	—	—	—	—	—	„
Lignit von Talcahuano-Bay . .	—	—	70·71	6·44	16·93	—	—	—	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Wie aus vorstehender Zusammenstellung ersichtlich, unterliegt die Zusammensetzung der Braunkohle von einem und demselben Fundorte beträchtlichen Schwankungen. Dies erschwert die Erlangung einer genauen Durchschnittsprobe für die Untersuchung wesentlich. Um zu ermitteln, welche Ungleichheiten in der Zusammensetzung eines einzigen Stückes Braunkohle auftreten, hat der Verfasser*) von einem etwa faustgroßen Stück Fohnsdorfer Stückkohle eine Reihe von Proben abgeschlagen und untersucht. Es ergab sich hiebei:

Nr. der Probe	H_2O hygr. %	Gasgiebigkeit %	Kohliger Rückstand %	Asche %
1	8·49	28·57	53·85	9·09
2	8·02	29·07	53·57	9·34
3	7·77	27·95	54·79	9·49
4	7·63	28·41	54·15	9·81
5	6·87	31·67	52·31	9·15
6	9·13	29·76	53·27	9·94
7	8·17	28·81	53·21	9·81
8	7·24	31·90	51·54	9·32
Mittel	7·91	29·52	53·33	9·37

Eine andere Reihe von Proben vom selben Stücke ergab:

Nr. der Probe	Einwage Gramme	Gewicht des Bleiregulus in Grammen		Zur Verbrennung von 1 *kg* des Brennstoffes theoretisch erforderliche Sauerstoffmenge in *kg*
		direkt ermittelt	pr. 1 *g* Brennstoff	
1	1·00	21·98	21·98	1·6990
2	1·00	22·31	22·31	1·7245
3	5·00	110·30	22·06	1·7052
4	5·00	109·38	21·88	1·6910
5	5·00	111·59	22·795	1·7252
6	5·00	111·36	22·68	1·7216
7	5·00	111·68	22·34	1·7269
8	5·00	115·42	23·08	1·7841
9	5·00	110·09	22·02	1·7021
10	5·00	112·52	22·50	1·7393
Mittel	—	—	22·3645	1·72189

*) Jüptner: Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium II, p. 397.

Digitized by Google

Da für manche Zwecke auch die Kenntnis der Aschenzusammensetzung wichtig ist, mögen noch einige Braunkohlenaschenanalysen mitgeteilt werden:

Kohlenasche von	Artern	Helmstedt	Groß-Prießen	Edelény	Lignit v. Meißner	Seegraben b. Leoben*	Fohnsdorf*)	Köflach*) (Lignit)
Analytiker	Kremers	Varrentrapp	O. Köttig	Sonnenschein	—	Jüptner		
SiO_2	3·12	17·27	20·67**)	36·01	20·5	2·88	13·47	2·52
SO_3	9·17	33·83	15·45	12·35	30·3	—	—	—
P_2O_5	—	—	—	—	—	0·23	0·13	0·15
CO_2	—	—	13·52	—	—	Spur	17·47	10·86
Al_2O_3	29·50	11·57	1·23	23·7	14·7	14·62	5·32	12·17
Fe_2O_3	32·18	5·57	—	5·05	18·1	39·28	15·96	45·44
MnO	—	—	—	1·13	—	—	—	—
Mn_3O_4	—	—	—	—	—	7·43	19·86	2·35
CaO	20·56	23·67	45·60	15·62	10·0	34·15	15·67	16·60
MgO	2·16	2·58	—	3·64	3·4	0·94	0·38	Spur
K_2O	0·99	1·90	1·67	2·38	1·9	0·47	11·71	9·91
Na_2O	1·72	—	1·86	0·38	—			
Chlor	—	—	—	1·55	—	—	—	—
Summe	99·40	96·39	100·00	101·81	98·9	100·00	100·00	100·00

XIII. Kapitel.

Steinkohlen und Anthrazit.

A. Steinkohle.

Die älteren fossilen Kohlen, welche gewöhnlich Steinkohlen genannt werden, sind meist von schwarzer Farbe, besitzen lebhaften Glanz, und lassen mit freiem Auge keinerlei organische Struktur mehr bemerken. Doch lassen sich auch bei ihnen, wie Gümbel zuerst gezeigt hat, mittels des Mikroskopes noch pflanzliche Gewebeteile erkennen. Ihr Bruch ist verschieden. Sie haben geringe Härte, aber große Sprödigkeit.

*) Mittel aus drei Jahren. Hiezu gehören die früher mitgeteilten Analysen.
**) Plus Eisenoxyd.

Digitized by Google

Bei der trockenen Destillation geben sie mehr festen Rückstand und weniger Wasser als die vorigen; auch liegt ihre Entzündungstemperatur höher.

Sie kommen in der Steinkohlenformation, sowie im Keuper, Jura und in der Kreide vor.

Die große technische Wichtigkeit der Steinkohlen hat schon frühzeitig das Bedürfnis wachgerufen, sie in Gruppen zu teilen, und so sind manche verschiedene Einteilungen entstanden, von denen hier nur die wichtigsten aufgeführt werden sollen.

Schondorf legte seiner Einteilung das Verhalten beim Verkoken zu Grunde und unterscheidet:

Koke rauh, feinsandig, schwarz
- überall oder doch bis zum Rande locker. I. Sandkohle
- fest gesintert, in der Mitte locker .... II. gesinterte Sandkohle
- überall fest gesintert . III. Sinterkohle

Koke grau und fest, knospenartig aufbrechend ..... IV. backende Sinterkohle

Koke glatt, metallglänzend, fest. . V. Backkohle.

Unter Berücksichtigung der Flammbarkeit stellte der verstorbene Professor an der École des Mines in Paris, Gruner, ein gebürtiger Elsässer, folgende Klassifikation auf:

I. Langflammige Sandkohlen (oder gasreiche Sandkohlen genannt) als Flammenofenkohlen und Gaskohlen minderer Beschaffenheit (wegen des schwächeren Leuchtens der Flamme) verwendbar. Sie brennen mit langer, rauchender Flamme, werden beim Erhitzen rissig oder zerfallen ohne zu backen (Sandkohlen). Zusammensetzung der Kohlensubstanz:

$$C = 75 - 80\%$$
$$H = 5{\cdot}5 - 4{\cdot}5\%$$
$$O + N = 19{\cdot}5 - 15{\cdot}5\%$$

(Es verhält sich $(O + N) : H = 3$ bis 4 zu 1.)

Sie liefern bei der trockenen Destillation 50 bis 60% sandige bis leicht gesinterte Koke, verdampfen die 6·7 bis 7·5fache Menge Wasser und entwickeln 8000 bis 8500 Kalorieen.

(Hieher gehört auch die Rußkohle mit faseriger Struktur und sehr geringem — 3% — Wasserstoffgehalte.)

II. Langflammige Backkohlen (langflammige Fettkohlen, Gaskohlen, gasreiche Sinter- und Backkohlen) als Flammkohlen vorzugsweise verwendbar, ebenso als Gaskohlen; weniger brauchbar als Kokekohlen, obwohl durch Anwendung geeigneter Öfen sich Koke von mittlerer Qualität daraus erzeugen

Digitized by Google

lassen. Sie brennen mit langer, rauchender Flamme, erweichen aber beim Erhitzen und fritten zusammen. (Übergänge zwischen dieser und der vorigen Gattung heißen Sinterkohlen.)

Zusammensetzung der Kohlensubstanz:

$$\begin{aligned} C &= 80 - 85\% \\ H &= 5{\cdot}8 - 5\% \\ O+N &= 14{\cdot}2 - 10\% \end{aligned}$$

(Es verhält sich $(O+N) : H = 2$ bis 3 zu 1.)

Kokerückstand bei der trockenen Destillation 60 bis 68% (Koke vollkommen gesintert, nicht gebacken). Sie verdampfen das 7·6- bis 8·3fache Gewicht Wasser und entwickeln 8500 bis 8800 Kalorieen.

III. Eigentliche Backkohlen (mittelflammige Fettkohlen, Schmiedekohlen, Eßkohlen, Fettkohlen) als Gaskohlen, Flammofen- und Kokekohlen ausgezeichnet brauchbar. Brennen mit weniger rauchender und glänzenderer Flamme als die vorigen Sorten, schmelzen beim Erhitzen und backen zu festen Massen zusammen.

Zusammensetzung der Kohlensubstanz:

$$\begin{aligned} C &= 84 - 89\% \\ H &= 5 - 5{\cdot}5\% \\ O+N &= 11 - 5{\cdot}5\% \end{aligned}$$

$$\left(\frac{O+N}{H} = 1 \text{ bis } 2 \text{ zu } 1\right).$$

Kokerückstand bei der trockenen Destillation 68 bis 74%. Die Koke ist geschmolzen, mehr oder minder aufgebläht. Sie verdampfen ihr 8·4- bis 9·2faches Gewicht Wasser und entwickeln 8800 bis 9300 Kalorieen.

IV. Kurzflammige Back- oder Fettkohlen (Kokekohlen, gasarme, ältere Back- und Sinterkohlen). Beste Kokekohlen, aber auch zu anderen Heizungen, z. B. zu Kesselfeuerungen zu gebrauchen. Schwer entzündlich, mit stark leuchtender, kurzer, wenig rauchender Flamme verbrennend; beim Erhitzen wenig backend.

Zusammensetzung der Kohlensubstanz:

$$\begin{aligned} C &= 88 - 91\% \\ H &= 5{\cdot}5 - 4{\cdot}5\% \\ O+N &= 6{\cdot}5 - 4{\cdot}5\% \end{aligned}$$

$$\left(\frac{O+N}{H} = \text{nahezu } 1\right).$$

Digitized by Google

Kokerückstand bei der trockenen Destillation 74 bis 82%, die Koke ist geschmolzen, kompakt bis gesintert; die Kohlen verdampfen ihr 9·2- bis 10faches Gewicht Wasser und entwickeln 9300 bis 9600 Kalorieen.

V. Anthrazitische Kohlen (gasarme, magere Kohlen, ältere Sandkohlen). Vorzüglich brauchbar als Schachtofenkohlen, sobald sie im Feuer nicht zerfallen, als Hausbrandkohlen und als Kesselkohlen. Zum Verkoken für sich nicht geeignet, und auch in Mischung schwer zu benützen. Schwer entzündlich; brennen mit kurzer, bald verschwindender, kaum rauchender Flamme. Beim Erhitzen wenig backend und oft zu Pulver zerfallend.

Zusammensetzung der Kohlensubstanz:

$$\begin{aligned} C &= 90 - 93\% \\ H &= 4{\cdot}5 - 4\% \\ O+N &= 5{\cdot}5 - 3\% \end{aligned}$$

$$\left(\frac{O+N}{H} = \text{nahezu } 1\right).$$

Rückstand bei der trockenen Destillation 82 bis 90% von leicht gesinterter, meist sandiger Beschaffenheit. Die Kohlen verdampfen ihr 9- bis 9·5faches Gewicht Wasser und geben 9200 bis 9500 Kalorieen.

Ganz ähnlich ist die nahezu gleichzeitig und unabhängig vom vorigen von Spezialdirektor Hilt in Kohlscheid aufgestellte Klassifikation der Steinkohlen, die sich folgendermaßen charakterisiert:

Bestimmt man nämlich das Gewichtsverhältnis zwischen den flüchtigen Bestandteilen und der bei 100° getrockneten, aschenfreien Koke, so ergibt sich:

Kohlenart	Verhältnis zwischen dem aschenfreien Rückstande u. den flücht. Bestandteilen
I. Anthrazit und Magerkohle	1 : 20 bis 1 : 9
II. Gasarme (halbfette) Sinterkohle	1 : 9 „ 1 : 5·5
III. Fett- oder Backkohle	1 : 5·5 „ 1 : 2
IV. Backende Gaskohle	1 : 2 „ 1 : 1·5
V. Gasreiche Sinterkohle	1 : 1·5 „ 1 : 1·25
VI. Gasreiche Sandkohle	1 : 1·25 „ 1 : 1·11

Drückt man den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Prozenten der aschenfreien Koke aus, so erhält man folgende Übersicht:

Digitized by Google

Kohlenart	flüchtige Bestandteile
I. Anthrazit und Magerkohle	5 bis 10%
II. Halbfette Kohle	10 „ 15·5%
III. Fett- oder Backkohle	15·5 „ 33·3%
IV. Backende Gaskohle	33·3 „ 40%
V. Gasreiche Sinterkohle	40 „ 44·4%
VI. „ Sandkohle	44·4 „ 48%

Peters stellt folgende Einteilung auf:

	Langflammige Kohlen			Kurzflammige Kohlen		
	magere Flammkohle	sinternde Flammkohle	backende Flammkohle	Fettkohle	Eßkohle	Anthrazitkohle
	a	b	c	d	e	f
	Mittlere Zusammensetzung des organischen Anteiles:					
C	80·88	83·36	84·79	89·02	90·75	91·91
H	5·25	5·39	5·16	5·07	4·54	4·04
O + N	13·87	11·25	10·05	5·91	4·71	4·05
	Durchschnittliches theoretisches Ausbringen an Koke:					
	65%	65%	75%	80%	85%	90%
	Durchschnittl. theoretischer Heizeffekt des organ. Anteiles:					
	14·38	15·05	15·22	16·12	16·22	16·05

a und f sind mager,
b „ e „ sinternd,
c „ d „ backend.

a bis e eignen sich für Dampfkesselfeuerungen, Puddel- und Schweißofenbetrieb, Hausbrand, u. s. w.

f als Gruskohle für Ziegel- und Kalkbrennerei und Hausbrand, als Stückkohle für Kesselfeuerungen und Hochofenbetrieb.

Dr. E. Muck hat seine Einteilung auf einfache Laboratoriumversuche gegründet.

Erhitzt man kleine Mengen fein gepulverter Kohle (etwa ein Teelöffel voll) rasch und stark in einem gut leitenden, dünnwandigen und bedeckten Metallgefäß (am besten in einem Platintiegel), bis am Deckelrande keine Flamme mehr sichtbar ist, und stürzt die erkalteten Rückstände heraus, so findet man dieselben

Digitized by Google

je nach der Kohlenart wie folgt beschaffen:

Pulverig, wie das angewendete Kohlenpulver aussehend . . . . . I. Sandkohle.

Etwas gesintert, d. h. zum Teile noch pulverig . . . . . II. gesinterte Sandkohle.

Gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend . . . . . III. Sinterkohle.

Gesintert und etwas aufgebläht, einem wohlgeratenen Brotlaib gleichend . . . . . IV. backende Sinterkohle.

Vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet . . . . . V. Backkohle.

II ist ein Übergang zwischen I und III, IV bildet den Übergang zwischen III und V. Als Hauptgattungen gelten also I, III und V.

Gerade so, wie im kleinen, verhalten sich die fünf Kohlensorten auch im großen, so daß sich nur V und allenfalls IV, dagegen kaum mehr III zur Kokefabrikation und für Schmiedefeuerungen eignen. Die anderen mageren Sorten dagegen nicht.

Beim Erhitzen unter Luftzutritt, wie bei der Rostfeuerung, erfolgt bei I, II und III gar keine Schmelzung mehr, bei IV und V jedoch meist noch so sehr, daß beim Verheizen ein störendes Verstopfen der Rostfugen eintritt und somit nur I, II und III als eigentliche Kessel-, Ziegel- und Hausbrandkohle gelten können.

Wenn man gut schmelzbare (backende) Kohlen (III und IV), anstatt rasch, allmählich erhitzt, so schmelzen sie nicht mehr ordentlich und der erhaltene Kokerückstand ist dann sehr unansehnlich (rußschwarz) und sehr stark aufgebläht. Dasselbe findet auch statt, wenn die Erhitzung zwar genügend stark, aber nicht bei hinreichend abgehaltenem Luftzutritt erfolgt. Es rührt dies daher, daß die schmelzbare Kohlensubstanz beim langen Erhitzen durch teilweise Entgasung und bei reichlichem Luftzutritt durch Oxydation teilweise zerstört wird.

Erhitzt man backende Kohlen längere Zeit gelinde an offener Luft (auf etwa 300°), so backen sie bei nachheriger starker Erhitzung gar nicht mehr.

Je nachdem man die Kohlenproben stark (Normalprobe) oder schwach erhitzt (Blähprobe), zeigt die Koke verschiedenes Volum und verschiedene Farbe. Das Volum ist bei starkem Erhitzen im allgemeinen kleiner als bei schwachem Erhitzen. Die Farbe ist bei der Normalprobe stets mehr oder weniger glänzend silberweiß, bei der Blähprobe hingegen schwarz und

Digitized by Google

wenig oder gar nicht glänzend. Dieselben Erscheinungen treten auch in den Kokeöfen, je nach dem heißen oder kalten Ofengange ein.

Berücksichtigt man außer der Beschaffenheit der Verkokungsrückstände auch noch den Schmelzbarkeitsgrad und die Flammbarkeit der Kohle, so kann man nach Dr. Muck (für Westfalen) folgende Klassifikation aufstellen:

Bezeichnung der Gattungen	Elementarzusammensetzung d. trockenen u. aschenfreien Kohle in %			Kokeausbeute %	Beschaffenheit u. Aussehen der Koke	Spezifisches Gewicht
	C	H	O			
I. Trockene Steinkohlen mit langer Flamme	75 bis 80	5·5 bis 4·5	19·5 bis 15·0	50 bis 60	pulverförmig od. höchstens zusammengefrittet	1·25
II. Fette Steinkohlen mit langer Flamme oder Gaskohlen	80 bis 85	5·8 bis 5·0	14·2 bis 10·0	60 bis 68	geschmolzen, aber stark zerklüftet	1·28 bis 1·3
III. Eigentl. fette Kohlen oder Schmiedekohlen	84 bis 89	5·0 bis 5·5	11·0 bis 5·5	68 bis 74	geschmolzen bis mittelmäßig kompakt	1·3
IV. Fette Steinkohlen mit kurzer Flamme oder Kokekohlen	88 bis 91	5·5 bis 4·5	6·5 bis 5·5	74 bis 82	geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	1·3 bis 1·35
V. Magere oder anthrazitische Steinkohlen	90 bis 93	4·5 bis 4·0	5·5 bis 3·0	82 bis 90	gefrittet oder pulverförmig	1·35 bis 1·4

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß im allgemeinen ein Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Kohle und ihrer chemischen Zusammensetzung besteht. Jedoch kommen auch Fälle von Isomerie vor, d. h. Fälle, wo Kohlen von fast gleicher chemischer Zusammensetzung ein sehr verschiedenes Verhalten in der Hitze zeigen.

Vorkommen	Zusammensetzung d. trockenen u. aschenfreien Kohle in %			Koke aus der aschenfreien Kohle %	Art der Koke
	C	H	O+N		
Niederwüschnitz, Sachsen	82·34	4·73	12·93	66·43	sandig
Zwickau, Sachsen	82·59	4·76	12·65	77·29	gebacken
Zeche Alma, Flöz 4, Westfalen	87·47	5·03	7·50	75·80	schwach gesintert
Zeche Präsident, Dickebank, Westfalen	87·79	4·78	7·24	77·60	gebacken und stark gebläht

Digitized by Google

Die Kohlenlager sind nun keineswegs homogen und lassen sich in denselben hauptsächlich folgende verschiedene Gemengteile unterscheiden:

1. Glanzkohle ist tief schwarz, meist sehr spröde, hat lebhaften Glasglanz und ist in senkrecht zur Schichtenebene liegenden sehr ebenen Flächen vorzüglich spaltbar.

2. Mattkohle hingegen hat bräunliche bis grauschwarze Farbe, geringen Glanz, ist jedoch viel fester und weniger spröde. Sie ist weit leichter als erstere. Überdies hat sie gar keine (bestimmte) Spaltbarkeit, unebenen bis muscheligen Bruch, und gibt beim Anschlagen einen holzartigen Klang.

Aus Glanzkohle allein besteht die magere Sand- und Sinterkohle, die halbfette und meist auch die Fett- und Kokekohle, während die Gas- und Flammkohle aus abwechselnden Schichten von Glanz- und Mattkohle bestehen. Die Mattkohle kommt für sich allein nicht vor. Enthält sie jedoch nur unbedeutende Glanzkohlenstreifen, so heißt sie Kannelkohle.

Nachdem die Glanzkohle in sämtlichen Kohlenarten auftritt, ist es selbstverständlich, daß sie die verschiedenste Zusammensetzung und jeden Schmelzbarkeitsgrad besitzen kann. Anderseits ist die Mattkohle im Vergleiche mit der gemeinschaftlich mit ihr auftretenden Glanzkohle meistens aschen-, immer aber wasserstoffreicher, also auch gasgiebiger als die Glanzkohle.

3. Sehr verbreitet und in allen Partien der Flöze vorkommend ist die Faserkohle. Sie bildet meist ganz dünne Lagen und gleicht außerordentlich der Holzkohle, weshalb sie auch „mineralische Holzkohle“ genannt wird. Sie ist unschmelzbar und gibt wenig flüchtige Bestandteile ab, kann daher sowohl bei der Koke-, als bei der Gaserzeugung störend wirken.

4. Brandschiefer endlich sind von Kohlensubstanz durchdrungene Tonschiefer und sehen oftmals Matt- oder Kannelkohle zum Verwechseln ähnlich. Die Kohlensubstanz der Brandschiefer ist in der Regel sehr wasserstoffreich.

Der Wassergehalt der frisch geförderten Kohle (Grubenfeuchtigkeit) ist sehr verschieden, aber geringer als bei Braunkohle und Torf. Im lufttrockenen Zustande enthalten sie 2 bis 4%, höchstens aber 8% Wasser. Der Aschengehalt schwankt sehr — etwa zwischen 2% und mehr als 20%.

Für manche, namentlich metallurgische Zwecke ist die Zusammensetzung der Kohlenasche zu berücksichtigen. Namentlich kann ein beträchtlicher Schwefel- und Phosphorgehalt schädlich wirken.

Digitized by Google

Analysen von Steinkohlen.

Fundort	Gas- Giebigkeit %	Koke-	Zusammensetzung der Kohle in %						Schwefel %			Brennwert Cal.	Analytiker
			C	H	O	N	H_2O	Asche	Gesamt-	verbrennlicher	nicht angegeben		
A. Österreich-Ungarn.													
a) Niederösterreich:													
Schrambach-Lilienfeld, Liegendflöz	—	72·7	80·46	4·46	6·33	1·56	1·18	6·01	—	2·03	—	7625	Schwackhöfer
Loich	—	63·2	76·81	4·72	10·18	1·46	2·67	4·16	—	1·19	—	7736	„
Loisbachgraben	—	—	—	—	—	—	—	12 bis 14	—	—	—	5816	—
Loichgraben	—	61	—	—	—	—	0·8	9·3	—	—	—	5638	—
Frankenfels und Buchenstuben	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7200	—
Pramelreith, Hauptflöz	—	—	61·64	3·96	14·09		10·80	5·60	—	2·91	—	5675	geolog. R.-A.
„ Mittelflöz	—	—	66·71	4·21	15·11		7	4·30	—	2·67	—	6470	„ „
Großsteinbach	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5789	—
Ramsau	—	—	—	—	—	—	1·66	8·4	—	—	0·04	6232	—
Wiesenbach und Wobach	—	60	—	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—
Tradigist bei Kirchberg an der Bielach (vorzüglich backend)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5390	—
Hinterholz in Schwarzuber	—	71·7	75·95	4·26	6·10	0·73	2·11	10·85	—	1·94	—	7203	Schwackhöfer
Muthmannsdorf-Grünbach-Klaus	—	—	62·25 bis 70·39	4·04 bis 4·41	14·91 bis 16·33	0·80 bis 0·89	10·59 bis 5·54	7·41 bis 2·54	—	0·93 bis 0·41	—	5634 bis 6366	„
b) Böhmen:													
Schatzlar, Würfelkohle, rein	25 bis 30	—	72·81	4·67	9·46		3·05	8·85	—	—	1·16	6920*	—
„ „ „	25 bis 30	—	75·91	4·44	9·72	0·94	4·85	4·14	—	—	0·74	7076*	—
„ , Nußkohle II, gewaschen	—	—	71·71	4·38	10·16	0·82	4·35	8·58	—	—	1·11	6706*	—
„ , melierte I, gewaschen	—	—	73·35	4·72	9·18		3·01	8·53	—	—	1·21	6989*	—

*) Backfähigkeit mäßig.

Digitized by Google

Schatzlar, Förderkohle, ungewaschen	—	—	59·41	3·67	10·93	0·63	4·05	21·31	—	—	—	5481*	—
„ Förderkohle, ungewaschen	—	—	69·32	4·16	10·08	0·84	5·35	10·28	—	—	0·69	6436*	—
Mireschau-Libuschina-Schwadowitz (Backkohle), Idastollen, gewaschen	—	—	67·10	3·89	8·98	1·14	2·45	16·44	—	3·53	—	6312	Schwackhöfer
Josefischacht, ungewaschen . .	—	—	65·29	3·68	9·20	1·08	3·47	17·28	—	0·98	—	6028	„
Radowenz, Cölestingrube	—	—	56·04	3·39	10·26	1·25	6·41	22·92	—	1·57	—	5154	Georg Nass
Brandau, Nußkohle II	—	—	84·83	2·84	—	—	2·99	7·18	—	—	—	7667	„
„ „ „ III	—	—	84·55	2·67	—	—	2·49	7·34	—	—	—	7596	Schwackhöfer
Kladno**), Franz Josef-Schacht	—	—	59·48	3·55	8·89	1·16	7·90	19·02	—	—	—	5497	Masch. Fabr. Ruston
„ Barré- „	—	—	62·96	3·46	9·87	1·03	8·07	14·61	—	—	—	5716	Dr. Friedrich
„ Mayran- „	—	—	55·57	3·44	11·64	0·79	11·45	17·11	—	—	—	5033	Schwackhöfer
„ Johann- „	—	—	61·19	3·46	10·74	0·99	14·27	9·35	—	—	—	5500	„
„ Theodor- „***)	—	—	51·60	1·93	10·08	—	22·85	13·54	—	—	—	—	„
„ Ronna- „	—	—	59·66	3·74	6·50	0·78	14·18	15·14	—	—	—	5616	„
Rakonitz-Lubna, westliche Zone	—	—	45·40	2·76	10·46	0·88	12·83	27·67	—	—	—	4032	„
Schlan, Hangendflöz	—	—	49·63	3·37	13·01	1·16	18·92	13·91	—	—	—	4433	„
Pilsen, Plattenkohle†)	—	—	75·21	5·96	16·26		—	2·57	—	—	—	—	„
„ Marienschacht	—	—	75·09	4·51	8·41		6·08	5·31	—	—	—	7098	„
„ Hilfsschacht des westböhmischen Bergbau-Aktien-Vereines	—	—	72·89	5·15	10·41		5·94	4·95	—	—	0·66	7001	—
„ St. Pankrazzeche, Silvia-Schacht	—	—	75·27	4·66	11·05		7·04	1·63	—	—	0·35	7015	—
„ St. Pankrazzeche, Krimich-Schacht	—	—	72·54	4·81	11·64		9·35	0·96	—	—	0·70	6810	—

*) Backfähigkeit mäßig.
**) Hauptflöz halbbackend; einzelne Flöze backend.
***) Unterbank.
†) Spezifisches Gewicht = 7·33.

Digitized by Google

Fundort	Gas- Giebigkeit %	Koke- Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel % Gesamt-	verbrennlicher	nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
Davidgrube, Hauptflöz	—	—	79·18	4·55	11·08	—	—	5·19	—	—	—	—	Heintz
Gräfl. Hochberg-Grube, 2. Flöz	—	—	70·87	5·63	14·35	—	—	9·15	—	—	—	—	„
Fuchsgrube, 8. Flöz	—	—	79·30	5·06	10·56	—	—	5·08	—	—	—	—	„
Glückhilfgrube, 2. Flöz	—	—	80·82	5·10	9·51	—	—	4·57	—	—	—	—	„
Neue Heinrich-Grube, 2. Flöz	—	—	80·82	4·96	8·14	—	—	6·08	—	—	—	—	„
Glückhilf I, Steink. Waldenburg	—	—	70·50	3·94	9·28	0·19	1·60	14·49	—	0·37	—	7044	Schwackhöfer
„ II, „ „	—	—	70·83	3·94	9·22	0·30	1·69	14·02	—	0·79	—	6822	„
c) Oberschlesisches Revier:													
Eugeniensglück-Grube, Karolinenflöz	—	—	73·20	4·93	19·11	—	—	2·76	—	—	—	—	Heintz
Morgenrotgrube, Morgenrotflöz	—	—	74·57	4·82	16·14	—	—	4·47	—	—	—	—	„
Königsgrube, Heintzmannflöz .	—	—	73·48	4·95	18·64	—	—	2·93	—	—	—	—	„
„ Gerhardflöz . . .	—	—	79·51	4·87	12·96	—	—	2·66	—	—	—	—	„
Louisengrube, Oberflöz	—	—	70·02	4·99	14·87	—	—	10·12	—	—	—	—	„
„ Unterflöz . . .	—	—	70·79	5·32	19·34	—	—	4·55	—	—	—	—	„
Fausta-Grube, Fausta-Flöz . . .	—	—	77·25	4·58	13·35	—	—	4·82	—	—	—	—	„
„ „ Klara- „ . .	—	—	76·63	4·98	13·92	—	—	4·47	—	—	—	—	„
Hoym- „ Hoym- „ . .	—	—	72·96	4·38	12·12	—	—	10·54	—	—	—	—	„
Leo- „ Leo- „ . .	—	—	78·22	4·89	12·95	—	—	3·94	—	—	—	—	„
Königin Louisen-Grube, Pochhammer-Flöz	—	—	77·25	4·98	13·86	—	—	3·91	—	—	—	—	„
„ „ Grube, Heinitz-Flöz	—	—	73·93	4·85	15·10	2·49	—	3·65	—	—	—	—	„
„ „ -Grube, Redenflöz	—	—	82·72	5·05	10·67	—	—	1·56	—	—	—	—	„
Leopold-Grube, Leopold-Flöz .	—	—	76·21	5·03	13·50	—	—	5·26	—	—	—	—	„
Königshütte	—	—	70·38	4·07	11·85	0·59	8·82	4·29	—	0·44	—	6920	Schwackhöfer

Digitized by Google

Morgenstern	—	—	61·10	3·17	13·93	0·41	9·07	12·32	—	0·57	—	5728	Schwackhöfer
Morgenrot	—	—	68·90	8·75	14·03	0·36	9·87	3·09	—	0·39	—	6366	„
Ferdinand-Grube	—	—	73·50	4·26	13·06	0·29	5·16	3·73	—	0·31	—	6907	„
d) Saarbrücker Revier:													
Gerhard-Grube, Beust-Flöz	—	—	72·38	4·46	15·05	—	—	8·11	—	—	—	—	Heintz
„ Heinrich-Flöz	—	—	70·20	4·70	13·27	—	—	11·83	—	—	—	—	„
Heinitz- „ Blücher- „	—	—	80·53	5·06	11·91	—	—	2·50	—	—	—	—	„
„ „ Aster- „	—	—	78·97	5·10	13·22	—	—	2·71	—	—	—	—	„
Duttweiler-Grube, Natzmer-Flöz	—	—	83·63	5·19	9·06	0·60	—	1·52	—	—	—	—	„
„ „ Beier- „	—	—	81·29	5·30	8·54	—	—	4·87	—	—	—	—	„
e) Jnde-Revier bei Eschweiler:													
James-Grube, Flöz Großkohl	—	—	89·48	4·29	3·98	—	—	2·25	—	—	—	—	„
Zentrum-Grube, Flöz Großkohl	—	—	63·69	4·07	7·00	1·25	—	3·99	—	—	—	—	„
„ „ „ Gyr	—	—	90·62	4·50	1·31	—	—	3·57	—	—	—	—	„
„ „ „ Formgel	—	—	84·06	4·27	2·22	—	—	9·45	—	—	—	—	„
f) Wormser Revier bei Aachen:													
Neulaurweg-Grube, Flöz Großathwerk	—	—	89·32	3·80	2·71	—	—	4·17	—	—	—	—	„
Neulangenberg-Grube, Flöz Furth	—	—	88·59	4·10	4·39	—	—	2·92	—	—	—	—	„
Athgrube, Flöz Großlangenberg	—	—	90·41	4·03	4·11	—	—	1·45	—	—	—	—	„
g) Bergamtsrevier Essen:													
Zeche Sälzer und Neuack, Flöz Röttgersbank	—	—	85·62	4·65	5·93	1·71	—	2·09	—	—	—	—	„
Zeche Viktoria Matthias, Flöz Anna	—	—	86·43	5·32	5·67	—	—	2·58	—	—	—	—	„
Zeche Kunstwerk, Flöz Sonnenschein	—	—	89·58	4·30	4·04	—	—	2·08	—	—	—	—	„
Zeche Hundsnocken, Flöz Hitzberg	—	—	88·23	3·86	3·69	—	—	4·22	—	—	—	—	„
h) Bergamtsrevier Bochum:													
Zeche Engelsburg, Flöz Stemmsmannsbank	—	—	85·90	4·56	4·77	1·56	—	3·21	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Fundort	Gas-Giebigkeit %	Koke-Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel % Gesamt-	Schwefel % verbrennlicher	Schwefel % nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
Zeche Friedrich Wilhelm, Flöz Siebenhandbank	—	—	82·22	5·00	7·71	—	—	5·07	—	—	—	—	Heintz
Zeche Präsident, Flöz Präsident	—	—	79·72	4·62	11·56	0·84	—	3·26	—	—	—	—	„
Zeche Franziska Tiefbau, Hangendflöz	—	—	77·10	4·55	11·79	—	—	6·56	—	—	—	—	„
Zeche Louise Tiefbau	—	—	78·05	5·05	12·92	—	—	3·98	—	—	—	—	„
i) Bergamtsrevier Ibbenbühren:													
Zeche Schafberg, Flöz Alexander	—	—	82·02	4·16	4·53	—	—	9·29	—	—	—	—	„
„ Glücksberg, „ Flottwell	—	—	77·25	4·02	8·14	—	—	10·59	—	—	—	—	„
„ „ „ Franz . .	—	—	72·66	4·05	9·24	—	—	14·05	—	—	—	—	„
„ Laura bei Minden . . .	—	—	76·81	4·35	8·76	—	—	12·08	—	—	—	—	„
k) Westfälische Kohlen:													
Rhein-Elbe-Alma	—	69·9	79·82	4·96	4·79	1·25	3·00	5·36	0·82	—	—	—	(Nach Fischer „Technologie der Brennstoffe“)
Pluto	—	72·1	71·93	4·51	5·30	1·32	2·42	12·96	1·56	—	—	—	
Bonifazius	—	70·2	73·28	4·63	4·93	1·46	2·74	11·46	1·50	—	—	—	
Wilhelmine-Viktoria	—	69·4	75·85	4·74	5·81	1·46	2·60	8·62	0·92	—	—	—	
Hannibal	—	69·3	76·20	4·80	5·31	1·42	2·20	8·39	1·68	—	—	—	
Konsolitation	—	69·0	78·94	5·21	5·19	1·52	1·64	6·62	0·88	—	—	—	
Hibernia	—	67·2	82·97	5·08	5·29	1·53	2·10	2·22	0·81	—	—	—	
Zollverein	—	67·8	83·33	5·11	5·76	1·58	0·97	2·05	1·20	—	—	—	
Dahlbusch	—	67·6	81·04	5·20	5·04	1·57	2·12	4·21	0·82	—	—	—	
Unser Fritz	—	68·4	74·80	4·75	6·10	1·39	2·46	9·65	0·85	—	—	—	
Königsgrube	—	66·7	78·93	5·11	5·74	1·42	2·00	5·86	0·94	—	—	—	
Hansa	—	66·0	79·16	5·16	5·67	1·53	1·95	4·68	1·85	—	—	—	
Holland	—	66·6	77·81	4·96	6·77	1·48	1·40	6·11	1·47	—	—	—	
Hugo	—	65·7	79·73	5·22	6·75	1·43	1·65	4·34	0·88	—	—	—	
Friedrich der Große	—	65·0	79·66	5·13	5·90	1·65	1·98	4·36	1·32	—	—	—	

Digitized by Google

Bismarck	—	65·4	68·15	4·46	6·54	1·26	5·10	12·93	1·56	—	—	—	(Nach Fischer „Technologie der Brennstoffe“)
Ewald	—	63·0	77·38	5·04	5·75	1·54	2·78	6·87	0·82	—	—	—	
l) Bayern:													
Eschelbach	—	—	82·04	4·34	11·30	2·32	—	8·32	1·60	—	—	—	Schafhäutl
Miesbach	—	—	73·06	4·90	20·32	1·76	—	1·08	5·36	—	—	—	
„	—	—	72·77	6·38	20·92	1·41	—	1·12	4·44	—	—	—	
„	—	—	50·00	4·00	17·00		10·00	16·00	3·00	—	—	—	Heyrowsky
„	—	—	49·99	4·15	19·36		15·39	11·11	2·77	—	—	—	
Hausham	—	—	53·64	4·80	19·97		8·53	13·06	3·53	—	—	—	Münchner Versuchstation
Penzberg	—	—	56·20	5·04	18·10		10·32	10·34	2·77	—	—	—	
Peissenberg	—	—	55 70	3·99	17·95		12·09	10·27	3·42	—	—	—	
Schliersee	—	—	64·38	5·04	21·22		—	9·36	—	—	—	—	Fleck u. Hartig
m) Baden:													
Berghaupten, beste	—	—	80·92	3·65	7·37		—	8·06	—	—	—	—	„
Badenbaden	—	—	86·01	3·97	6·90		—	3·07	—	—	—	—	„
n) Sachsen:													
Plauen'scher Grund, von Burgk'sche Kohlenwerke	—	64·0	69·29	4·73	5·35	1·32	4·00	13·58	1·73	—	—	—	(Nach Fischer „Technologie d. Brennstoffe“)
Hendorf-Bokwa, vereinigtes Feld (Leipzig)	—	59·1	73·51	4·74	7·26	1·21	8·60	3·47	1·21	—	—	—	
Erzgebirgischer Verein	—	58·9	67·87	4·89	7·88	1·20	6·93	10·18	1·05	—	—	—	
Vereinsglück, Zwickau	—	54·2	72·55	4·81	8·48	1·21	8·85	3·32	0·78	—	—	—	
Zwickau, Brückenberg-Schacht (Dresden)	—	56·5	73·27	5·42	7·08	1·27	6·72	4·97	1·27	—	—	—	
Zwickau, Oberhondorf, Wilhelms-Schacht	—	54·4	72·70	5·03	7·92	1·27	8·15	4·04	0·89	—	—	—	
Bürgergewerkschaft	—	54·9	68·75	4·91	7·70	1·22	7·79	7·50	2·13	—	—	—	
C. Frankreich.													
Flammkohle von St. Marie, Blanzy	30·10	66·00	79·378	4·967	8·725	1·13	3·90	1·90	—	—	—	7866	P. Mahler
Gaskohle von Commentry	37·40	59·60	80·182	5·245	7·193	0·98	3·00	3·40	—	—	—	7870	„
„ „ Lens	29·55	69·40	83·727	5·216	6·007	1·00	1·05	3·00	—	—	—	8395	„

Digitized by Google

Fundort	Gas-Giebigkeit %	Koke-Giebigkeit %	Zusammensetzung der Kohle in % C	H	O	N	H_2O	Asche	Schwefel % Gesamt-	verbrennlicher	nicht angegeben	Brennwert Cal.	Analytiker
Fettkohle von Treuil (St. Etienne)	19·75	79·00	84·546	4·772	4·592	0·84	1·25	4·00	—	—	—	8392	P. Mahler
Halbfette Kohle von St. Mare (Auzin)	13·65	85·00 (fixer C.)	88·473	4·139	3·158	1·18	1·35	1·70	—	—	—	8393	„
D. England.													
Nixons Navigation Collieries, Glam	11·722	84·046	88·029	4·112	1·977	0·961	1·016	3·216	0·689	—	—	8340	Thomson
Thakerley Collieries Tyldesley	30·103	50·276	68·134	4·777	4·861	1·218	4·719	14·902	3·389	—	—	6448	„
Tyldesley Coal Co.	32·085	57·755	74·464	5·105	8·251	1·528	6·074	4·086	0·492	—	—	7069	„
Upper Drumgray-Seam:													
Bottom of Seam	25·633	65·037	75·484	4·982	7·865	1·590	2·781	6·549	0·749	—	—	7384	„
Hard Midrib	24·264	60·899	72·130	4·672	6 565	1·253	2·261	12·576	0·543	—	—	6954	„
Top of Seam	27·553	64·629	75·049	5·123	9·391	1·757	3·532	4·286	0·862	—	—	7533	„
Bickershaw Collieries, Leigh, near Manchester:													
Bickershaw, Main	29·809	63·870	78·930	4·904	7·239	1·565	4·360	1·961	1·041	—	—	7465	„
Pemberton, 5 Ft.	32·287	56·464	72·409	5·158	8·844	1·408	6·699	4·550	0·932	—	—	7242	„
Crombourke	31·666	57·871	69·774	4·819	12·445	1·333	7·150	3·313	1·166	—	—	7456	„
Wigan, 4 Ft.	28·314	64·099	76·487	4·964	8·458	1·437	4·838	1·749	1·067	—	—	7552	„
Bickershaw, 7 Ft.	31·228	61·211	73·913	4·858	11·320	1·668	6·600	0·960	0·681	—	—	7417	„
Pendleton, 4 Ft.	28·527	65·661	79·760	4·893	7·517	1·429	3·900	1·912	0·589	—	—	7736	„
Schottische Bogheadkohle . . .	—	—	61·04	9·22	4·40	0·77	—	24·23	3·25	—	—	—	Mathes
Kannelkohle von Wigan. . . .	—	—	80·07	5·53	8·10	2·12	—	2·70	1·50	—	—	—	Vaux
„ „ „	—	—	84·07	5·71	7·82	—	—	2·40	—	—	—	—	„
„ „ New Castle .	—	—	86·17	5·81	3·71	1·14	—	3·11	0·07	—	—	—	„
„ „ Breckenridge.	—	—	68·13	6·49	2·99	2·27	—	12·13	2·47	—	—	—	Peters
Torbanit von Torban-hill . . .	—	—	66·00	8·58	5·83	0·55	—	21·18	0·70	—	—	—	How
(Torban-Mineral) von Torban-hill	—	—	64·02	8·90	5·66	0·55	—	20·82	0·50	—	—	—	Anderson
(„ „) „ „ „	—	—	80·39	11·19	7·11	1·30	—	—	—	—	—	—	„
Bathvillit im Torbanit	—	—	58·69	8·56	7·23	—	—	25·52	—	—	—	—	„

Digitized by Google

Bei hohen Aschengehalten kann die Qualität (wenn eine Zerkleinerung der Kohlen zulässig ist) durch geeignete „Aufbereitung" (d. h. Zerkleinern, Sieben, Waschen, etc.) bedeutend verbessert werden; doch gehört dies in das Gebiet der mechanischen Technologie.*)

Von technischer Wichtigkeit ist die Verwitterung der Steinkohlen. Sie verlieren nämlich bei längerem Liegen an der Luft an Qualität, was davon herrührt, daß sie Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Diese Sauerstoffaufnahme erfolgt in zwei Stadien: im Anfange wird nämlich der „disponible Wasserstoff" und etwas Kohlenstoff zu Wasser und Kohlensäure oxydiert, welche austreten. Später aber wird von der Kohle Sauerstoff aufgenommen, ohne daß Kohlensäure und Wasser austreten, so daß eine Gewichtsvermehrung (bis zu 4%) eintreten kann. Hiedurch wird nicht nur der Heizwert, sondern auch die Backfähigkeit und das Kokeausbringen verringert.

Durch diese Sauerstoffaufnahme und die gleichzeitig eintretende Oxydation wird aber auch eine Erwärmung der Kohle hervorgerufen, welche so weit steigen kann, daß nicht nur die eingeschlossenen Gase entweichen (was eine Gewichtsabnahme der Kohlen bedingt), sondern auch Selbstentzündung eintreten kann. Diese Erwärmung kann auch noch durch Oxydation des in der Kohle enthaltenen Schwefelkieses (FeS_2), die in feuchter Luft rascher erfolgt als in trockener, gefördert werden.

So gaben die Versuche von G. Arth:

	Asche %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	C % der organischen Bestandteile:	H_2 % der organischen Bestandteile:
Steinkohle aus der Grube Frankenholz mit 8·1% Sauerstoff						
Ursprünglich	2·08	81·69	5·79	8·15	83·42	5·91
Nach 12 Monaten:						
in fließendem Wasser	1·75	82·24	5·70	7·88	83·70	5·80
„ stehendem „	1·82	82·15	5·62	7·94	83·67	5·72
an der Luft	1·96	81·45	5·58	8·80	83·08	5·49
Steinkohle aus Drocourt (Pas de Calais) mit 3·7% Sauerstoff						
Ursprünglich	4·08	85·06	5·20	3·68	88·68	5·42
Nach 12 Monaten:						
in fließendem Wasser	4·33	85·70	5·26	2·71	89·58	5·49
„ stehendem „	4·78	84·67	4·87	3·74	88·92	5·11
an der Luft	5·77	82·78	5·00	4·54	87·84	5·30

*) Grundriß der Aufbereitungskunde von Haton de la Goupillière (deutsch von Viktor Rauscher).

Digitized by Google

	Asche %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Sauerstoff %	C % der organischen Bestandteile:	H_2 % der organischen Bestandteile:
Steinkohle aus Aiseau-Prêle (Charleroi) mit 1·6% Sauerstoff						
Ursprünglich	2·86	89·83	3·88	1·59	92·41	3·99
Nach 12 Monaten:						
in fließendem Wasser	2·64	89·30	3·79	2·61	91·70	3·89
„ stehendem „	3·31	89·01	3·84	2·05	92·05	3·97
an der Luft	3·19	88·77	3·99	2·38	91·69	4·05

Die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase schwanken in ihrer Zusammensetzung wie folgt:

Methan	0%	bis	90%
Kohlensäure . . .	0·2%	„	54%
Sauerstoff. . . .	Spur	„	17%
Stickstoff	10%	„	90%

Ihre Menge schwankt zwischen 18 und 190 cm^3 in 100 g Kohle.

B. Anthrazit.

Die Anthrazite bilden das letzte Glied des Kohlungsprozesses. Sie sind rein schwarz, haben meist große Härte und Festigkeit und muscheligen Bruch — obwohl auch sehr schiefrige und zerreibliche vorkommen — und ein spezifisches Gewicht von 1·40 bis 1·80.

Der Anthrazit brennt ohne Rauch, mit kurzer, wenig lebhafter, rötlicher Flamme. Die Destillation liefert nur sehr geringe Mengen von Wasser und Bitumen; die Masse frittet nicht und ändert auch ihren Glanz nicht.

Die Zusammensetzung des organischen Anteiles beträgt:

Kohlenstoff	93%	bis	95%
Wasserstoff	4%	„	2%
Sauerstoff und Stickstoff . .	3%		
Summe . . .	100%		

Die Destillation liefert:

pulverförmige Koke	90%	bis	92%
Gas	10%	„	8%
	100%		

In Europa spielen die Anthrazite fast keine Rolle; in Amerika hingegen, wo sie in großen Mengen vorkommen, finden sie in der Industrie häufig Anwendung.

Digitized by Google

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält einige Angaben über die Zusammensetzung von Anthraziten:

Anthrazit-Analysen.

Fundort	Gas %	Koke C %	C %	H %	O %	N %	H_2O %	Asche %	Schwefel % Gesamt-	Schwefel % verbrennlicher	Schwefel % ohne Angabe	Brennwert Cal.	Beobachter
Amerika, Denver, Ruby Mine	—	—	87·56	3·11	2·69	0·13	0·72	4·15	0·89	—	—	—	Fischer
Amerika, Denver, Anthracite Mine	—	—	89·49	3·33	1·19	0·66	0·59	4·00	0·78	—	—	—	Fischer
Amerika, Pennsylvanien .	—	—	86·91	2·80	3·89.		—	5·97	0·43	—	—	—	Schultze
„ „ .	2·75	87·90	86·456	1·995	1·449	0·75	3·45	5·90	—	—	—	7484	P. Mahler
Tonking, Kebaò	4·56	85·19	85·746	2·733	2·671	0·60	2·80	5·45	—	—	—	7828	„
Steiermark, Turacher-Alpe	—	—	84·14	2·55	4·18	—	4·31	4·82	—	—	—	7339	R. Schöffel
Steiermark, Werchzirm-Alpe	—	—	75·48	2·05	3·88	—	2·56	16·03	—	—	—	6560	„
Krain, Ligoina	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9 bis 10	6600	—

Digitized by Google

Übungsthemen:

Untersuchung verschiedener fester Brennstoffe. Elementar- und Intermediat-Analyse, verschiedene Brennstoffproben, Aschenanalysen.

Bestimmung der Dichte und des Gewichtes von 1 m^3 (bezw. Hektoliter).

Untersuchung von frischen und abgelagerten Brennstoffen.

Bestimmung der Menge und Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase.

XIV. Kapitel.

Künstliche feste Brennstoffe.

Für manche Zwecke ist es günstig, kohlenstoffreichere Brennstoffe zu benützen, als sie die Natur darbietet. Man erreicht dies, indem man die natürlichen festen Brennstoffe der trockenen Destillation unterwirft. Hiebei entstehen im allgemeinen folgende Zersetzungsprodukte:

1. Gase,
2. Teer,
3. Teerwasser und
4. ein kohliger Rückstand.

Selbstverständlich hängt die Art und Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte von der Natur der Körper ab, welche der trockenen Destillation unterworfen werden. Allein auch die Zersetzungstemperatur und mancherlei andere Umstände üben hierauf einen bedeutenden Einfluß aus. So wächst mit steigender Temperatur die Gasausbeute sowohl dem Gewichte als dem Volumen nach, doch nimmt gleichzeitig ihr Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen und damit ihre Leuchtkraft ab.

Ebenso ist der Druck, unter welchem die Destillation erfolgt, von Einfluß auf die gebildeten Destillationsprodukte.

Die Vorteile, welche man durch die Herstellung verkohlter Brennstoffe erreicht, sind folgende:

1. Man erhält ein Brennmaterial von höherem Wärmeeffekt, und zwar

a) weil der Kohlenstoffgehalt des verkohlten Brennstoffes größer ist als jener des rohen,

b) weil die flüchtigen Bestandteile, obwohl dieselben teilweise auch brennbar sind, zu ihrer Vergasung bei der unmittelbaren

Digitized by Google

Verfeuerung erhebliche Wärmemengen in Anspruch nehmen, die beim Verfeuern des verkohlten Brennstoffes disponibel werden.

Hiedurch werden, wo es sich um den Absatz des Brennmaterials in größere Entfernungen handelt, die Transportkosten pro Wärmeeinheit verringert.

2. Die Verbrennung des verkohlten Brennstoffes erfolgt ohne Rauch;

3. der verkohlte Brennstoff ist nicht schmelzbar;

4. der Schwefelgehalt der Rohkohle verringert sich bei der Verkokung und

5. man kann hiebei unter Umständen verwertbare Nebenprodukte gewinnen.

Anderseits bringt die Verkohlung der rohen Brennstoffe folgende Nachteile:

1. Die Verkohlung der natürlichen Brennstoffe erfordert einen gewissen Aufwand an Wärme, also an Brennmaterial, an Arbeitslöhnen und Apparaten;

2. die verkohlten Brennmaterialien geben keine lange Flamme, während eine solche für gewisse Feuerungszwecke notwendig ist;

3. der Aschengehalt des Brennstoffes wächst durch die Verkohlung.

Die Vergasungswärme der Kohle, welche zuerst vom Verfasser zu berechnen versucht wurde,*) bedarf noch einer näheren Betrachtung.

Unter Bildungswärme von 1 *kg* eines Brennstoffes versteht man die Anzahl von Kalorieen, welche bei der Bildung desselben aus den Elementen entwickelt werden, die also auch umgekehrt demselben zugeführt werden müssen, wenn er in seine Elemente zerlegt werden soll (Zersetzungswärme). Man erhält dieselbe, wenn man von der Summe der Verbrennungswärmen der Elementarbestandteile die direkt gefundene Verbrennungswärme des Brennstoffes abzieht.

So fand Schwackhöfer für Ostrauer Nußkohle:

Kohlenstoff	73·55%
Wasserstoff	4·54%
Sauerstoff	11·38%
Stickstoff	0·46%
hygroskop. Wasser	2·44%

*) H. v. Jüptner, Chemikerzeitung 1887, Nr. 5 (Generatorstudien. — Jüptner und Toldt, „Chemisch-kalorische Studien an Generatoren und Martinöfen" und „Chem.-kalorische Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen". — Jüptner, „Die Heizstoffe").

Digitized by Google

Asche	5·63%
verbrennlicher Schwefel	0·60%

Brennwert (im Kalorimeter bestimmt) . . . . . 7433 Cal.

Die Verbrennungswärme der Elementarbestandteile dieser Kohle berechnet sich zu:

Kohlenstoff	0·7355	× 8080	= 5942·84	Cal.
Wasserstoff	0·0454	× 29600	= 1343·84	„
Schwefel	0·0060	× 2500	= 15·00	„
			Total 6301·68	Cal.
Ab die Verbrennungswärme der Kohle			7433·00	„
Bildungswärme von 1 *kg* Kohle			— 1131·32	Cal.

In ähnlicher Weise findet man für Leobner Stückkohle (nach Schwackhöfer):

Kohlenstoff	60·91%
Wasserstoff	4·22%
Sauerstoff	17·99%
Stickstoff	0·71%
hygroskop. Wasser	9·92%
Asche	6·25%
verbrennlicher Schwefel	0·52%

Brennwert (im Kalorimeter bestimmt) . . . . . 6013 Cal.

Es berechnet sich die Verbrennungswärme der Elementarbestandteile zu:

Kohlenstoff	0·6091	× 8080	= 4921·53	Cal.
Wasserstoff	0·0422	× 29600	= 1249·12	„
Schwefel	0·0052	× 2500	= 13·00	„
			Total 6183·65	Cal.
Ab die Verbrennungswärme der Kohle			6013·00	„
Bildungswärme von 1 *kg* Kohle			+ 170·65	Cal.

Die Vergasungswärme der Kohle hängt natürlich von der Art der Vergasung, das ist von der Natur der Zersetzungsprodukte ab, die bei der Vergasung gebildet werden. Erfolgt die Vergasung also beispielsweise durch trockene Destillation, so ist die bei der Vergasung aufzuwendende Wärme gleich dem Unterschiede zwischen Bildungswärme der Kohle und den Bildungswärmen der Destillationsprodukte aus den Elementen.

Man kann die Vergasungswärme aber auch in der Art berechnen, daß man von der Verbrennungswärme der Kohlen, wie sie sich direkt im Kalorimeter ergibt, die Verbrennungswärme der Destillationsprodukte abzieht. So fand P. Mahler für die trockene Destillation der Steinkohle von Commentry:

Digitized by Google

Stoff	Elementarzusammensetzung (Prozente)						Beobachteter Heizwert, Kalorieen	Mengen der bei der Destillat. von 100 *kg* Steinkohle gewonnenen Produkte *kg*	Verbrennungswärme dieser Produkte in Kalorieen
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Wasser			
Steinkohle v. Commentry	75·182	5·176	8·202	0·94	7·05	3·45	7423·2	100	742326·0
Steinkohlenkoke . .	85·773	0·414	2·043	0·62	10·27	0·88	7019·4	65·66	460893·8
Teer aus der Vorlage	90·186	4·848	4·966		—	—	8887·0	3·59	31904·3
Teer aus dem Teersammler	89·910	4·945	5·145		—	—	8942·8	0·87	7780·2
Teer aus dem Kühlapparate	87·222	5·499	7·279		—	—	8831·0	1·46	10243·9
Teer aus dem Kondensator	85·183	5·599	9·218		—	—	8538·4	1·89	16137·6
Steinkohlengas . .	55·086	21·460	23·454		—	—	11111·0	17·09	189887·0
Ammoniakwasser .	—	—	—	17 *g* per Liter			—	9·86	—
Summe . . .	—	—	—	—	—	—	—	99·62	716846·8
Bei der trockenen Destillation verlorene Wärme .	—	—	—	—	—	—	—	—	25479·2
Zur Destillation als Heizmaterial verwendete Koke	—	—	—	—	—	—	7019·4	21·09	148053·2

Die bei der trockenen Destillation von 1 *kg* dieser Steinkohle aufzuwendende Vergasungswärme derselben beträgt somit 254·792 Kalorieen.

Je nach der Natur der rohen Brennstoffe, welche dem Verkohlungsprozesse unterzogen werden, unterscheidet man:

1. Holzkohlen,
2. Torfkohlen und
3. Koke.

Letztere läßt sich wieder als Braunkohlen- und Steinkohlenkoke unterscheiden, doch hat erstere nur geringe Bedeutung.

Endlich gehören zu den künstlichen festen Brennstoffen noch

4. die Kohlensteine oder Briketts.

Digitized by Google

XV. Kapitel.

Holzkohle.

Die trockene Destillation des Holzes liefert:

a) Hygroskopisches Wasser,

b) Leuchtgas, welches hauptsächlich enthält:

Acetylen, C_2H_2
Äthylen, C_2H_4
Benzol, C_6H_6
Naphthalin, $C_{10}H_8$ (?)
Kohlenoxyd, CO
Kohlensäure, CO_2
Methan, CH_4
Wasserstoff, H_2.

c) Teer mit folgenden Bestandteilen:

Benzol, C_6H_6
Naphthalin, $C_{10}H_8$ (?)
Paraffin, $C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
Reten, $C_{18}H_{18}$
Phenol, C_6H_6O
Oxyphensäure, $C_6H_6O_2$
Kresylsäure, C_7H_8O
Phlorylsäure, $C_8H_{10}O$
Kreosote { $C_7H_8O_2$, $C_8H_{10}O_2$, $C_9H_{12}O_2$
Brandharze.

d) Holzessig, bestehend aus:

Essigsäure, $C_2H_4O_2$
Propionsäure, $C_3H_6O_2$
Aceton, C_3H_6O
Holzgeist (Methylalkohol) CH_4O, etc.

e) Holzkohle.

Die Holzkohle ist keineswegs reiner Kohlenstoff, sondern enthält neben diesem noch Wasserstoff, Sauerstoff und Asche und — wenn sie nicht unmittelbar gewonnen oder künstlich getrocknet wurde — hygroskopisches Wasser. So ist die mittlere Zusammensetzung der lufttrockenen Kohlen etwa folgende:

Kohle (wasserstoff- und sauerstoffhaltig)	85%
hygroskopisches Wasser	12%
Asche	3%
	100%

Digitized by Google

Tamm nimmt*) die mittlere Zusammensetzung der Holzkohle wie folgt an:

	lufttrocken		vollkommen trocken	
Kohlenstoff	75·5%	90·0%	83·0%	98·9%
Sauerstoff	12·0%		13·2%	
Wasserstoff	2·5%		2·7%	
Asche	1·0%		1·1%	
hygroskopisches Wasser	9·0%		—	
Summe	100·0%		100·0%	

Nach den Untersuchungen von Violette,**) den eingehendsten Untersuchungen über Holzverkohlung, die bisher vorliegen, wird das Holz bei Temperaturen bis 200° C noch nicht verändert; bei 232° C bräunt es sich; zwischen 270° und 350° C entsteht aus demselben Rotkohle und über 400° C endlich Schwarzkohle.

Außerdem unterscheidet man noch das sogenannte Rotholz, ein zwischen Schwarz- und Rotkohle liegendes Produkt, dessen Zusammensetzung nach Fresenius folgende ist:

Kohlenstoff	52·66%
Wasserstoff	5·78%
Sauerstoff	36·64%
Asche	0·43%
Wasser	4·49%
	100·00%

Die schon erwähnten Violette'schen Untersuchungen umfassen folgende Untersuchungsreihen:

1. Kohlen von einer Holzart (Faulbaum, Rhamnus Frangula) bei verschiedener Verkohlungstemperatur (150° bis über 1500° C).

2. Kohlen von derselben Holzart, gleichfalls bei verschiedenen Temperaturen, aber in ganz geschlossenen Gefäßen erzeugt.

3. Kohlen aus jenen Holzarten, welche in Frankreich gewöhnlich zur Schießpulverfabrikation benützt werden.

4. Bei 300° C aus 72 verschiedenen Holzarten erzeugte Kohlen.

Bei diesen Versuchen wurde das Holz in zylindrische Stücke von 1 *cm* Durchmesser geschnitten und in einem Dampfstrom von 150° C getrocknet. Die Verkohlung erfolgte (mit Ausnahme der zweiten Versuchsreihe) bei Temperaturen bis 350° C mit überhitztem Wasserdampf, bei höheren Temperaturen im Tiegel, u. zw. beim Schmelzpunkte des Antimons, Kupfers, Silbers, Goldes, Stahles, Eisens und Platins.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

*) Jernkontorets Annaler, 35.

**) Polytechn. Journ. 123, 117; 185, 291.

Digitized by Google

Erste Versuchs-

Nr.	100 Teile Faulbaumholz verloren beim Trocknen bei 150° C	Temperatur der Verkohlung des Holzes in ° Celsius	Mengen der aus 100 Teilen des bei 150° C getrockneten Holzes entwickelten flüchtigen Substanzen	Gewicht der dabei gewonnenen Kohle	Gefundene Elementarbestandteile in 100 Teilen Kohle*)			
					Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust	Asche
					Prozente			
1	—	150	—	100·00	47·5105	6·1200	46·290	0·080
2	15·00	160	2·00	98·00	47·6055	6·0645	46·271	0·085
3	17·17	170	5·45	94·55	47·775	6·159	45·9535	0·098
4	14·04	180	11·41	88·59	48·936	5·840	45·123	0·117
5	14·36	190	18·01	81·99	50·6145	5·115	44·0625	0·2215
6	17·28	200	22·90	77·10	51·817	3·9945	43·976	0·2265
7	15·40	210	26·86	73·14	53·3735	4·903	41·538	0·200
8	15·80	220	32·50	67·50	54·570	4·1505	41·3935	0·217
9	12·73	230	44·63	55·37	57·1465	5·508	37·047	0·3145
10	14·58	240	49·21	50·79	61·307	5·507	32·7055	0·515
11	13·16	250	51·33	49·57	65·5875	4·810	28·967	0·632
12	14·76	260	58·77	40·23	67·8905	5·038	26·4935	0·5595
13	12·91	270	62·86	37·14	70·4535	4·6415	24·192	0·8555
14	14·94	280	63·84	36·16	72·6395	4·705	22·0975	0·568
15	14·43	290	65·91	34·09	72·494	4·981	21·929	0·610
16	13·69	300	66·39	33·61	73·236	4·254	21·962	0·569
17	12·54	310	67·13	32·87	73·663	3·8295	21·8125	0·744
18	12·52	320	67·77	32·23	73·5735	4·8305	21·086	0·5185
19	14·48	330	68·23	31·77	73·5515	4·626	21·333	0·4765
20	14·38	340	68·47	31·53	75·202	4·4065	19·962	0·4775
21	16·37	350	70·34	29·66	76·644	4·136	18·4415	0·613
22	12·98	432	81·13	18·87	81·6435	1·961	15·2455	1·1625
23	13·90	1023	81·25	18·75	81·9745	2·2975	14·1485	1·5975
24	13·90	1100	81·60	18·40	83·2925	1·702	13·7935	1·2245
25	13·84	1250	82·06	17·94	88·1 385	1·415	9·2595	1·199
26	14·60	1300	82·54	17·46	90·811	1·5835	6·4895	1·1515
27	14·60	1500	82·69	17·31	94·566	0·7395	3·8405	0·664
28	14·60	schmelzendes Platin	85·00	15·00	96·517	0·6215	0·936	1·9455

*) Unter Kohle wird hier ganz allgemein das durch Erhitzung des Holzes

Digitized by Google

reihe Violette's:

Bemerkungen	Die Temperatur der Verkohlung entspricht	
	dem Schmelzpunkte von	° C
Bei 150° C getrocknetes Holz		
Teils gedörrtes Holz, teils unausgebrannte Kohle (sogenannte „Brände“)		
Rotkohlen, allmählich schwärzer werdend: Sehr rotbr. Kohle, beg. pulverisierb. zu sein vorzüglich geeignet für Jagdpulver		
Schwarzkohlen, zu Militärpulver geeignet	Antimon	440° (Pictet)
	Silber	954° (Violle)
	Kupfer	1054° („)
Sehr schwarze, dichte, feste und schwer entzündliche Kohlen	Gold	1035° („)
	Stahl	1075° (Ledebur)
	Eisen	1600° (Pictet)
	Platin	1775° (Violle)

auf irgend eine Temperatur erhaltene Produkt verstanden.

Digitized by Google

Die Versuche ergaben, daß das Holz bei rascher Verkohlung viel weniger (etwa halb so viel) Kohle gibt, als bei langsamer Verkohlung.

Violette erhielt beim Eintragen von Holz in ein schon auf 432° vorgewärmtes Verkohlungsgefäß nur 8·96% Kohle, während dasselbe Holz, wenn es im Verlaufe von sechs Stunden auf 432° C erwärmt wurde, 18·87% Kohle ergab.

Ebenso gibt Karsten die Ausbeute an Holzkohlen bei rascher und bei langsamer Verkohlung wie folgt an:

Holzart	Bei rascher Destillation	Bei langsamer Erwärmung		
	Karsten	Karsten	Stolze	Winkler
Eichenholz, jung	16·54	25·60	26·1	22·8
„ alt	15·91	25·71		
Rotbuchenholz, jung	14·87	25·87	24·6	17·8
„ alt	14·15	26·15		
Weißbuchenholz, jung	13·11	25·22	23·8	—
„ alt	13·65	26·45		
Erlenholz, jung	14·45	25·65	—	—
„ alt	15·30	25·65	—	—
Birkenholz, jung	13·05	25·05	24·4	17·6
Pappelholz	—	—	28·8	17·7
Birkenholz, alt	12·20	24·70	24·4	17·6
„ 100 Jahre alt, gut erhalten	12·15	25·10	—	—
Fichtenholz, jung (Pinus picea D.)	14·25	25·25	23·4	20·6
Fichtenholz, alt	14·05	25·00		
Tannenholz, jung (Pinus abies D.)	16·22	27·72	21·5	20·1
Tannenholz, alt	15·35	24·75		
Kiefernholz, jung (Pinus silvestris D.)	15·52	26·07	23·7	—
Kiefernholz, alt	13·75	25·95		
Lindenholz	13·30	24·60	22·8	16·2
Eschenholz	—	—	21·1	19·4
Weidenholz	—	—	22·2	15·0
Roggenstroh	13·40	24·60	—	—
Farrenkraut	17·00	27·95	—	—

Bei der zweiten Versuchsreihe Violette's wurden die gewogenen, bei 150° C getrockneten Holzstückchen in Glasröhren eingeschmolzen und in überhitztem Dampfe drei Stunden lang auf konstanter Temperatur erhalten. Diese Untersuchungen ergaben nachfolgende Resultate:

Digitized by Google

Zweite Versuchsreihe Violette's. Verkohlung von Faulbaumholz in vollkommen geschlossenen Gefäßen bei zunehmender Temperatur.

Nr.	Temperatur der Verkohlung ° C	Menge des bei 150° C getrockneten und zur Verkohlung verwendeten Holzes	Gewicht nach der Verkohlung der: Kohle	Flüssigkeit	Gase	In 100 Teilen Kohle gefundene Elementarbestandteile: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff, Stickstoff u. Verlust	Asche	Bemerkungen
1	160° C	100 Tl.	97·4	1·6	1·0	49·0175	5·3045	45·5325	0·154	Das Holz wurde braun und die Röhre sehr leicht braun gefärbt
		100 „	98·0	1·0	1·0					
2	180° C	100 Tl.	93·0	2·0	5·0	56·5235	6·1880	37·0940	0·198	Rotbraune, zerreibliche, auf Papier schreibende Kohle; die Röhre mit einer Menge rotbrauner Teertröpfchen überzogen
		100 „	93·2	1·8	5·0					
3	200° C	100 Tl.	87·7	2·3	1·0	61·0420	5·2470	33·4270	0·294	Auf Papier schreibende Kohle mit dem gewöhnlichen Gefüge der Kohle; die Röhre durch Teerabsatz sehr stark gefärbt
		100 „	87·4	2·6	1·0					
4	220° C	100 Tl.	84·3	2·7	1·3	66·4185	4·9830	28·0150	0·5885	Schwarze Kohle von gewöhnlichem Aussehen, auf Papier schreibend
		100 „	86·4	1·6	1·2					
5	240° C	100 Tl.	83·0	2·0	1·5	67·1340	5·1675	25·9230	1·7705	Ebenso
		100 „	82·5	2·5	1·5					
6	260° C	100 Tl.	82·5	2·5	1·5	67·6215	5·0995	25·2580	2·0315	Schwarze Kohle, von Kügelchen geschmolzenen Teeres bedeckt, nur schwach auf Papier schreibend
		100 „	82·8	2·2	1·5					
7	280° C	100 Tl.	83·8	1·2	1·5	64·6010	5·4245	26·7680	3·2005	Schwarze, sehr harte Kohle, die das Papier ritzt, ohne darauf zu schreiben; Aussehen wie eine Substanz, die zu schmelzen anfängt
		100 „	82·7	2·3	1·5					
8	300° C	100 Tl.	78·6	3·4	1·8	67·5760	4·5655	27·3270	0·5835	Schwarze, geschmolzene, der Röhre stark anhängende Substanz, voller Höhlen, ohne Spur eines holzigen Gefüges
		100 „	78·3	3·7	1·8					
9	320° C	100 Tl.	78·7	1·3	2·0	65·6185	4·7600	25·5425	4·0720	Schwarze, glänzende, ganz geschmolzene, in sich eingesunkene Substanz, voller Höhlen, gefritteter Steinkohle ganz ähnlich.
		100 „	78·7	1·3	2·0					
10	340° C	100 Tl.	79·1	0·9	2·0	77·0705	4·7065	14·0415	3·8375	Der geschmolzenen fetten Steinkohle ähnliche Substanz. Sie füllt die Röhre aus und hängt derselben stark an.
		100 „	78·5	1·5	2·0					

Digitized by Google

Die dritte Versuchsreihe mit Kohlen aus verschiedenen Holzarten ergab, daß diese — namentlich die zur Pulverfabrikation verwendeten Kohlen — sehr variable Zusammensetzung besitzen. So erhielt Violette im Innern des Apparates Kohlen mit 85%, an den Wänden solche mit 70% Kohlenstoff.

Bei der vierten Versuchsreihe wurden 72 verschiedene Holzarten zwei Stunden lang in Dampf von 150° C getrocknet und hierauf drei Stunden lang in einem Dampfstrom von 300° C verkohlt.

Hiebei ergaben sich die folgenden Versuchsresultate:

Nr.	Holzart, bei 150° C getrocknet. Die Verkohlung erfolgt bei 300° C	Kohlenausb. %	Nr.	Holzart, bei 150° C getrocknet. Die Verkohlung erfolgt bei 300° C	Kohlenausb. %
1	Korkholz	62·80	37	Johannisbeerstrauch	35·66
2	Ebenholz	54·30	38	Mispelbaum	35·57
3	Atlasholz	52·00	39	Kirschstrauch	35·53
4	Weide, gefault	52·17	40	Zitterpappel	34·87
5	Holz aus Herculanum	49·69	41	Blasenstrauch	34·85
6	Weizenstroh	46·99	42	Efeu	34·75
7	Eiche	46·09	43	Weißdorn	34·70
8	Eibenbaum	46·06	44	Platane	34·69
9	Mahagoni	44·89	45	Apfelbaum	34·69
10	Buchstabenholz	44·25	46	Ulme	34·59
11	Eisenholz	43·75	47	Hagebuche	34·44
12	Wacholder	43·07	48	Erle	34·40
13	Guajac	41·86	49	Berberitzenstrauch	34·28
14	Moorkiefer	41·48	50	Stechginster	34·24
15	Pappel (Blätter)	40·95	51	Birke	34·17
16	„ (Wurzel)	40·90	52	Pflaumenbaum	34·06
17	Föhre	40·75	53	Adamsfeigenbaum	33·76
18	Schwamm (Weiden)	40·64	54	Ahorn	33·75
19	Buchs	40·44	55	Weide	33·74
20	Elsebeerbaum	40·35	56	Faulbaum	33·61
21	Vogelkirschbaum	40·31	57	Akazie, falsche	33·42
22	Palmbaum	39·49	58	Hartriegel, roter	33·36
23	Thuja, kanadische	39·44	59	Ginster	33·33
24	Hanfstengel	39·22	60	Esche	33·28
25	Waldrebe	38·83	61	Quittenbaum, wilder	33·28
26	Binse	38·46	62	Haselstaude	32·79
27	Kokosbaumholz	37·93	63	Vogelkirschbaum	32·70
28	Baumwolle, kardierte	37·41	64	Stechpalme	32·21
29	Hollunderstrauch	37·31	65	Hartriegel	32·05
30	Firnisbaum	37·27	66	Schneeballen	32·03
31	Rosenstock, wilder	37·21	67	Birnbaum	31·88
32	Geißblatt	36·96	68	Linde	31·85
33	Spindelbaum	36·60	69	Flieder, spanischer	31·84
34	Weinstock	36·53	70	Bigonie	31·33
35	Kastanienbaum	36·06	71	Pappel	31·12
36	Bohnenbaum	36·01	72	Roßkastanie	30·86

Aus den Violette'schen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Digitized by Google

1. Die Verkohlung des Holzes liefert um so weniger Kohle, bei je höherer Temperatur sie erfolgt. Die Ausbeute an Kohlen beträgt beispielsweise bei derselben Holzart:

Bei 250° C	50	Gewichtsprozent
„ 300° „	33	„
„ 400° „	20	„
„ 1500° „	bis 15	„

2. Wird Holz bei derselben Temperatur verkohlt, so ist die Kohlenausbeute der Dauer der Verkohlung proportional; sie ist bei langsamer Verkohlung doppelt so groß als bei rascher.

3. Der Kohlenstoffgehalt der Holzkohle ist der Verkohlungstemperatur proportional; die Kohle enthält nämlich beispielsweise:

Bei 250° C	65%	Kohlenstoff
„ 300° „	73%	„
„ 400° „	80%	„
bis zu 1500° „	96%	„

4. Bei der Verkohlung in vollkommen geschlossenen Gefäßen vergast nur wenig Kohlenstoff, indem derselbe zum größten Teile in fester Form in der Kohle zurückgehalten wird. Es ist dies eine Folge des gesteigerten Druckes. Daher wächst die Kohlenausbeute gegenüber der gewöhnlichen Verkohlung in Meilern beträchtlich.

5. Die Verkohlung des Holzes in vollkommen geschlossenen Gefäßen liefert bei 280° C eine Ausbeute von 80% roter Kohle, während man selbst bei Anwendung von überhitztem Dampfe nur 40%, im Zylinder nur etwa 15% erhält. Dies rührt von der Drucksteigerung in vollkommen geschlossenen Gefäßen her, welche nach den bekannten Gesetzen eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach der Richtung des kleineren Volums hin bewirkt.

6. Bei 300° bis 400° C schmilzt das Holz in vollkommen verschlossenen Gefäßen gänzlich und es resultiert eine schwarze, glänzende, der erhitzten Pechkohle ähnliche Masse, der jede organische Textur fehlt.

7. In Zylindern oder eisernen Töpfen dargestellte Kohlen sind sehr ungleichmäßig zusammengesetzt — sie zeigen einen Kohlenstoffgehalt von 70 bis 84% —, während man bei Anwendung von überhitzten Dämpfen, je nach der gewählten Temperatur, Kohlen von beliebiger Zusammensetzung herstellen kann.

Die Rotkohle, welche in der Schießpulverfabrikation Anwendung findet, ist nur halb verkohltes Holz. Sie besitzt eine rotbraune bis braunschwarze Farbe, brennt mit langer, leuchtender Flamme und enthält dementsprechend weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff als die eigentliche Holzkohle (Schwarzkohle).

Digitized by Google

Gute Holzkohle besitzt eine schwarze Farbe mit schwachem stahlblauen Glanze. Sie hat deutliche Holzstruktur, einen scharfkantigen, muscheligen Bruch, geringes spezifisches Gewicht (0·17 bis 0·24), ist ziemlich fest, entzündet sich leicht und brennt mit äußerst kurzer, blauer, rauchloser Flamme.

Beim Liegen an der Luft nimmt die Holzkohle durchschnittlich 10% Wasser auf; direkt mit Wasser befeuchtet, saugt sie so viel desselben ein, daß sich ihr Gewicht verdoppelt.

Gewicht der Holzkohlen (nach Petraschek):

Holzkohle	Ein Hektoliter wiegt *kg*
von weichem Holz, im Mittel	17
„ hartem „ „ „	24
„ weichem und hartem Holz, gemengt	21

Die Raumverminderung, welche Holzkohle infolge des Zusammenbrechens und Abwetzens bei der Verfrachtung und beim Abstürzen erleidet, heißt Kohleneinrieb. Derselbe beträgt nach Wessely etwa:

Raumverminderung in %	Wagenfuhr		Schlittenfuhr		Säumung	
	Grenzen	Mittel	Grenzen	Mittel	Grenzen	Mittel
1. Wegstunden, je nach	3—8	$5^1/_2$	3—6	5	4—6	5
2. der Beschaffenheit	$1^1/_4$—$3^1/_2$	$2^1/_2$	$1^1/_4$—3	$2^1/_4$	2—$2^1/_2$	$2^1/_4$
3. des Weges und der	1—3	2	1—$2^1/_2$	$1^3/_4$	$1^1/_4$—$2^1/_4$	$1^3/_4$
4. Behandlung	1—2	$1^1/_2$	1—$1^1/_2$	$1^1/_4$	1—$1^1/_2$	$1^1/_4$
Zweite Tagereise nach vorausgegangener Überladung	—	—	—	—	3—4	$3^1/_2$

Der Einrieb infolge des bloßen Abstürzens in den Kohlenbarren*) beträgt 4—5, im Mittel $4^1/_2$%.

Nach Saussure absorbiert ein Volum Buchsbaumkohle folgende Gasmengen:

Ammoniak	90 Volum	Kohlensäure . . .	35 Volum
Chlorwasserstoffsäure	85 „	Kohlenoxyd . . .	9·42 „
Schweflige Säure . .	65 „	Sauerstoff	9·25 „
Schwefelwasserstoff .	55 „	Stickstoff	7·50 „
Stickoxyd	40 „	Methan	5·00 „
Ölbildendes Gas . .	35 „	Wasserstoff	1·75 „

Nach Stenhouse absorbieren 0·59 *g* verschiedene Kohlensorten die nachfolgend mitgeteilte Anzahl Kubikzentimeter verschiedener Gase:

*) Kohlenmagazin.

Digitized by Google

Gase	Holzkohle	Torfkohle	Tierkohle
Ammoniak . . .	98·5	96·0	43·5
Chlorwasserstoff. .	45·0	60·0	—
Schwefelwasserstoff	30·0	28·5	9·0
Kohlensäure . . .	14·0	10·0	5·0
Sauerstoff. . . .	0·8	0·6	0·5
Schweflige Säure .	32·5	27·5	17·5

Die Entzündungstemperatur der Holzkohle hängt von der Verkohlungstemperatur ab. So fand Violette:

Verkohlungstemperatur	Entzündungstemperatur
300° C	360—380° C
260—280° C	340—360° C
290—350° C	360—370° C
432° C	400° C
1000—1500° C	600—800° C
Schmelzpunkt des Platins	1250° C

Die verschiedenen Holzverkohlungsarten lassen sich in folgender Weise gruppieren:

- *A.* Waldköhlerei oder Verkohlung unter beweglicher Decke (mit veränderlichem Volum des Verkohlungsapparates)
  - *a*) Ohne Gewinnung von Nebenprodukten:
    - α) In Gruben;
    - β) in Meilern u. zw. in
      1. stehenden Meilern
      2. liegenden „
  - *b*) Mit Gewinnung von Nebenprodukten:
    - α) In Gruben (Teerschwehlerei);
    - β) in Meilern.
- *B.* Verkohlung in Apparaten mit konstantem Volum des Verkohlungsraumes:
  - *a*) Meileröfen (die Wärmezufuhr erfolgt im Innern des Verkokungsraumes):
    - α) Die zur Verkohlung nötige Wärme wird durch teilweise Verbrennung des zu verkohlenden Holzes (wie bei den Meilern) geliefert: Meileröfen mit Luftzutritt ins Innere;
    - β) die zur Verkohlung nötige Wärme wird durch sauerstoffreie Verbrennungsgase geliefert: Meileröfen mit Zutritt sauerstofffreier Feuergase ins Innere;
  - *b*) Verkohlung mit Wärmezufuhr von außen.
    - γ) die Heizung erfolgt mit überhitztem Wasserdampfe.

Digitized by Google

A. Waldköhlerei.

a) Waldköhlerei ohne Gewinnung von Nebenprodukten.

α) Grubenköhlerei.

Die Verkohlung erfolgt in etwa 1 *m* tiefen, oben 2 *m*, unten weniger breiten Gruben. Man heizt mit etwas Reisigholz an, schichtet dann Holz auf und deckt mit Rasen und Erde. Die Kohle ist leicht und ungleich gebrannt.

β) Verkohlung in stehenden Meilern.

Diese Meiler haben im allgemeinen die Form eines Paraboloides und ihr Rauminhalt berechnet sich nach der Formel:

$$\frac{d^2\pi}{4} \cdot \frac{h}{2} = \frac{d^2 h \pi}{8}$$

oder, da beim fertigen Meiler der Umfang leichter zu messen ist, als der Durchmesser, nach der Formel:

$$\frac{u^2}{\pi^2} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \frac{h}{2} = \frac{u^2 h}{8\pi} = \frac{u^2 h}{25{\cdot}31}$$

Da jedoch in Wirklichkeit die Meiler der Gestalt des Paraboloides nicht ganz entsprechen (sie sind oben meistens etwas schmäler und spitzer), zieht man von dem so berechneten Volum noch 4 bis 6% ab.

Für die Meilerverkohlung werden besonders folgende Holzarten verwendet, von Nadelhölzern: Kiefer, Tanne, Fichte und Lärche; von Laubhölzern: Eiche, Rotbuche, Weißbuche, Esche, Ulme, Erle und Birke. Nach Scheerer kann man das günstigste Alter der Bäume zum Zwecke der Verkohlung wie folgt begrenzen:

	Alter der vollkommensten Entwicklung:	Alter, in welchem die Fällung bereits geschehen kann:
Kiefer	140 Jahre	80 bis 100 Jahre
Fichte	150 „	70 „ 80 „
Tanne	80 bis 100 „	60 „
Lärche	80 „ 90 „	50 „
Eiche	200 „ 250 „	50 „ 60 „
Rotbuche Weißbuche	120 „ 140 „	120 „
Ulme	80 „	20 „ 30 „
Erle	— „	18 „ 20 „
Birke	40 „	20 „

Am besten wird das Holz im Winter gefällt, wo es am saftärmsten ist, also am leichtesten austrocknet.

Digitized by Google

Für die Anlage von Meilern wählt man gewöhnlich möglichst windgeschützte Stellen und einen Boden, der weder zu trocken noch zu feucht ist. Ersterer wird rissig, wodurch der Luftzutritt

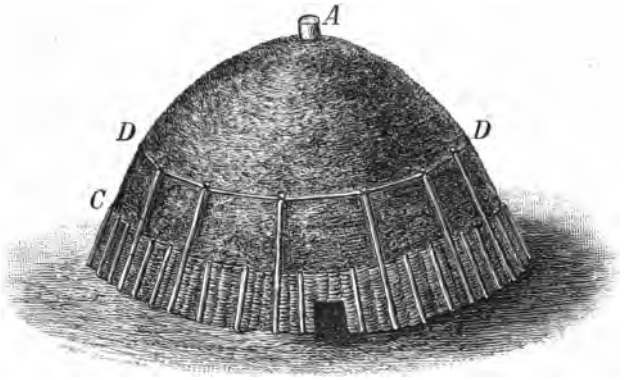


Fig. 32.

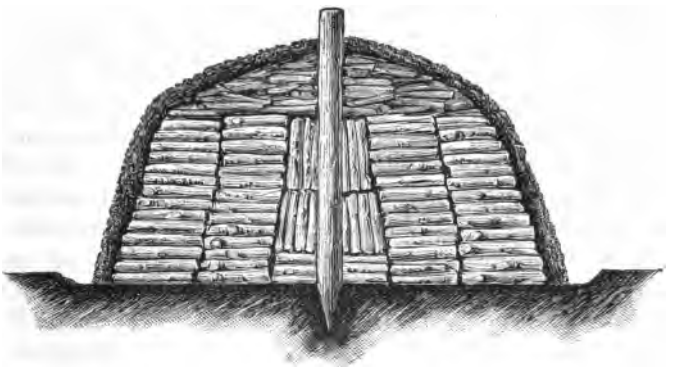


Fig. 33.

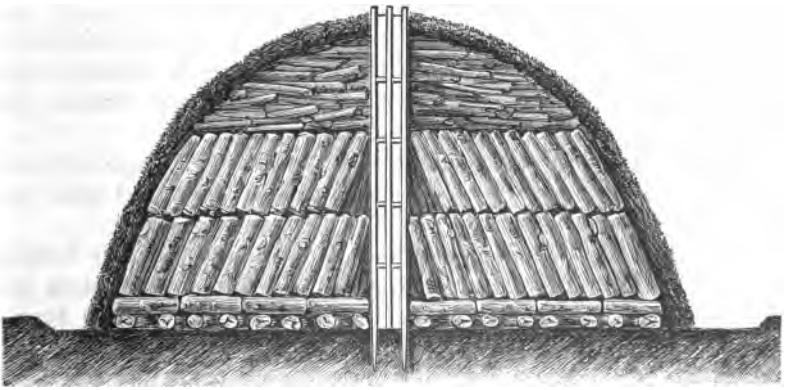


Fig. 34.

Digitized by Google

zum Meiler wächst; letzterer liefert Wasserdampf, der sich beim Passieren der glühenden Kohle in Wasserstoff und Kohlensäure umsetzt; in beiden Fällen steigern sich also die Kohlenverluste. Die vorher geebnete respektive mit einer kleinen Senkung gegen die Mitte versehene Meilerstätte wird zweckmäßig noch mit einer Schicht Kohlenklein bedeckt. Nun wird in der Mitte dieser so vorbereiteten Meilerstätte entweder nur ein einzelner, ziemlich starker, gerader Stamm, der Quandel (bei slawischen Meilern, Fig. 32 und 33), oder es werden drei lange gerade Stangen in einem gleichseitigen Dreiecke von etwa 20 *cm* Seitenlänge in den Boden gerammt, welche den Quandelschacht bilden (bei welschen Meilern, Fig. 34). Um den Quandel oder den Quandelschacht herum schichtet man die Scheite, und zwar entweder aufrecht stehend, wie in Fig. 34, oder teilweise horizontal liegend. Manchmal vereinigt man beide Aufstellungsarten wie in Fig. 33. Je nach der Größe des Meilers werden ein oder zwei Scheiteschichten, ja selbst mehr übereinander gestellt, jedoch die oberen Schichten immer weniger steil als die unmittelbar darunter liegenden (Richten des Meilers). Die beim radialen Schlichten der Scheite unvermeidlichen Hohlräume werden mit kleineren Scheiten oder Astholz ausgefüllt; ebenso wird die oberste Scheiterlage noch mit kleineren Scheiten, Astholz, etc. bedeckt, um dem Meiler oben eine runde Gestalt zu geben. Diese Decke nennt man Haube. Bei Meilern mit Quandelschacht werden die Scheite stets aufrecht gestellt, und nur die Haube besteht aus horizontalliegenden Scheiten. Bei diesen Meilern dient der Quandelschacht auch gleichzeitig zur Entzündung derselben, während bei Meilern mit Quandelpfahl im unteren Teile desselben an der einen Seite ein Kanal (siehe Fig. 32) frei gelassen wird, der bis zum Quandel reicht. Die Außenfläche des Meilers wird mit dünnem Astholz gleichmäßig „abgeschichtet", dann mit dem „Rauchmantel" aus Laub, Nadeln oder Rasen und schließlich mit dem „Erdmantel" aus Erde, Sand oder Kohllösche bekleidet („Schwarzmachen"). Diese Decke reicht anfangs nicht bis zum Boden, sondern wird durch Querhölzer und Streben gehalten (die „Rüstung, Fig. 32 C, D).

Am Fuße des Quandelschachtes respektive Quandelpfahles wird ein „Zündkegel" aus Kienspänen, Bränden und klein gespaltenem Holze errichtet.

Das Anzünden des Meilers erfolgt, indem man glühende Kohlen und kleines Holz durch den oben erwähnten Kanal oder durch den Quandelschacht zu dem Zündkegel bringt. Ist derselbe in Brand geraten, so füllt man den Schacht mit fein gespaltenem Holze und schließt ihn. Das Feuer breitet sich nun nach oben und seitwärts

Digitized by Google

aus. Es verdampft das hygroskopische Wasser, kondensiert sich aber wieder an der Meileroberfläche und befeuchtet dieselbe: der Meiler schwitzt. Dann entweichen sauere Dämpfe, später brennbare Gase unterhalb des Meilermantels, und wo sich dieselben mit Luft mischen können, explodieren sie und werfen dabei teilweise die Decke oder ganze Partien des Meilers ab (der Meiler wirft, stoßt oder schlägt). Derartige Beschädigungen des Meilers müssen augenblicklich ausgebessert werden.

Diese erste Periode der Kohlung dauert 18 bis 24 Stunden.

Inzwischen ist die Quandelzone ausgebrannt und die hiedurch entstandenen Hohlräume werden nach Zusammenstoßen des Feuers mit gespaltenen Holzstücken wieder ausgefüllt und das wird so lange wiederholt bis die Periode des Schwitzens vorüber ist. Nun wird auch der Meilerfuß bedeckt. Nach und nach zieht man das Feuer von oben immer mehr und mehr nach unten, indem man in die Meilerdecke Öffnungen („Räume“) sticht. Diese Operation heißt „Treiben“ des Meilers. Die oberen Räume werden geschlossen, wenn aus denselben blauer Rauch austritt, die unteren jedoch erst dann, wenn die Flamme aus ihnen herausschlägt.

Nun folgt das Ziehen der Kohlen, indem man dieselben von der Seite aus teilweise bloßlegt, wobei die heißen noch glühenden Kohlen mit Wasser abgelöscht und dann aus dem Meiler entfernt werden.

Die im Meiler gewonnene Kohle wird wie folgt sortiert:

1. Stück-, Grob-, Lese- oder Ziehkohlen, die größten oder dichtesten Stücke, noch in Form der angewendeten Holzscheite,
2. Schmiede- oder Mittelkohlen, dichte, aber nur faustgroße Stücke,
3. Kleinkohlen aus Astholz,
4. Quandelkohlen, kleine, undichte Stücke aus der Nähe des Quandels,
5. Kohlenklein, Kohlenlösche, Lösche oder Kläre, kleine Stücke oder Staub und
6. Brände, das sind unvollständig verkohlte Stücke vom Rande oder Boden des Meilers.

Die ganze Brenndauer eines Meilers beträgt je nach seiner Größe (120 bis 300 m^3) 15 bis 20 Tage.

In Neuberg, Steiermark, sind sehr große (vielleicht die größten) Meiler im Betriebe. Man baut dieselben heute mit einem Inhalte von 400 bis 430 Raummeter Holz, während früher auch solche von 500 Raummeter Inhalt erbaut wurden, wovon man jedoch wegen der schwierigen Leitung des Brandes wieder abging. Man verkohlt sowohl Fichten- als Rotbuchenholz, jedoch in eigenen Meilern.

Digitized by Google

Folgende Daten über den Neuberger Meilerbetrieb dürften nicht uninteressant sein:

Es wiegt:

1 Raummeter	hartes Holz,	halbtrocken	550	*kg*
1 „	weiches „	„	400	„
1 Festmeter	hartes „	stockgrün	900	„
1 „	„ „	halbtrocken	700	„
1 „	„ „	ganz trocken . . .	580	„
1 „	weiches „	stockgrün	800	„
1 „	„ „	halbtrocken	600	„
1 „	„ „	ganz trocken . . .	400	„
1 *hl* harte Kohle			23	„
1 „ weiche „			14	„

Die Meiler haben einen Durchmesser von 14 *m*, eine Höhe von 4·7 *m*, einen Inhalt von 400 Raummetern Holz.

Sie sind aus fünf „Stößen“ (Schichten oder Lagen) aufrecht stehender Scheite von 1 *m* Höhe erbaut, und der Meilerboden wird von 7 konzentrischen Ringen aus Scheiten („Lagen“) gebildet, so daß oben der Meilerhalbmesser 7 *m* beträgt.

Das Ausbringen von einem Meiler beträgt:

Stückkohle . . . 2000 *hl*
Kleinkohlen . . . 400 „ } 60% des Holzes (dem Volum nach)
Kohllösche . . . . . 1% „ „
Brände . . . . . 1% „ „

Der Zeitaufwand beträgt:

für die Errichtung eines Meilers . . . . . 4 Tage,
zum Anzünden des Meilers . . . . . ½ Stunde,
der Brand des Meilers (je nachdem er auf trockenem oder auf sumpfigem Boden errichtet ist) . . . 18 bis 28 Tage,
das „Stören“ des Meilers (Ausziehen der Kohle) . . . 4 „

Hiebei sind an Arbeitschichten erforderlich:

Zum Einsetzen 4 Tage à 10 Mann = ...	40 Schichten,
„ Bedecken des Meilers mit Abfällen 1 Tag à 2 Mann = ...	2 „
„ Holzspalten und Verkleiden des Meilers	2 „
„ Schwarzmachen 1 Tag à 12 Mann = ...	12 „
„ Niederbrennen durchschnittlich (da per Tag 1 Mann pro Meiler genügt)	8 „
„ Stören des Meilers, 4 Tage à 8 Mann = . . .	32 „
Zur Bestellung des Meilerplatzes	2 „
Für Nachtwachen (da ja stets mehrere Meiler im Brande sind) pro Meiler	2 „
Summe . . .	100 Schichten

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der Meilergase (in Volumprozent) ist nach Ebelmen in den verschiedenen Perioden folgende:

Nr.	Zeit der Aufsammlung des Gases nach dem Anstekken des Meilers	Äußere Beschaffenheit des Gases	Gaszusammensetzung in Volumprozent			
			CO_2	CO	H_2	N_2
1	48 Stunden	weiß u. fast undurchsichtig	25·57	8·68	9·13	56·62
2	72 „	„ „ undurchsichtig . .	26·68	9·25	10·97	53·40
3	96 „	„ „ „ . .	27·23	7·67	11·64	53·46
4	66 „	„ „ durchsichtig . . .	23·51	5·00	4·89	66·60
5	71 „	beinahe „ . . .	23·28	5·88	13·53	57·31
6	95 „	bläulich u. fast durchsichtig	23·08	6·04	14·11	55·77

Die Temperatur der aus dem Meiler entweichenden Gase war dicht unter der Meilerdecke 230 bis 260° C. Ein Liter derselben enthielt an kondensierbaren Zersetzungsprodukten (Wasser, Teer, etc.):

A. weiß und undurchsichtig . . . . . 0·987 *g*
B. von ähnlicher Beschaffenheit . . . . 1·068 „
C. bläulich und fast durchsichtig . . . . 0·531 „

γ) Verkohlung in liegenden Meilern.

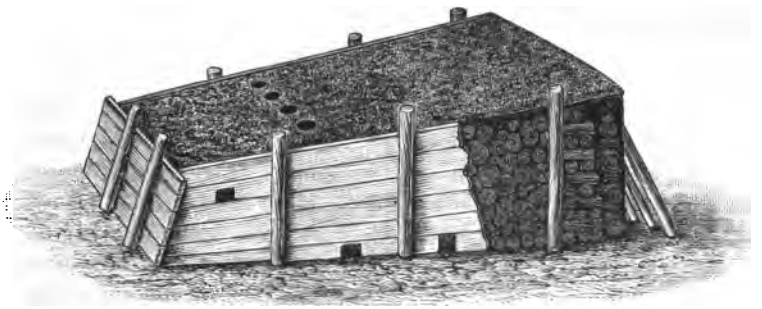


Fig. 35.

Die liegenden Meiler oder Haufen sind nicht rund, sondern langgestreckt. Sie haben meist eine Länge von $9^1/_2$ bis $12^1/_2$ *m* bei einer Breite von 2 bis 3 *m* (Fig. 35). Sie sind von Pflöcken, die mit Latten oder Flechtwerk verbunden sind, bekränzt. In denselben sind die Holzstücke senkrecht zur Längenachse des Meilers aufgeschichtet. Die Zwischenräume werden mit Kleinholz ausgefüllt. Vorn sind dieselben etwa 0·6 *m* hoch, nach hinten zu werden sie immer höher, so daß die obere Begrenzungsfläche unter 15° bis 20° gegen den Horizont geneigt ist. Man entzündet sie an der Vorder-

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

seite und läßt das Feuer langsam der Länge des Haufens nach fortschreiten.

b) Waldköhlerei mit Gewinnung von Nebenprodukten.

Will man bei der Waldköhlerei auch Nebenprodukte gewinnen, so muß man etwas anders verfahren.

α) Bei der Grubenköhlerei (Teerschwehlerei) versenkt man einfach in der Mitte der Grubensohle ein mit einem Rost bedecktes Gefäß, in dem sich der Teer sammelt.

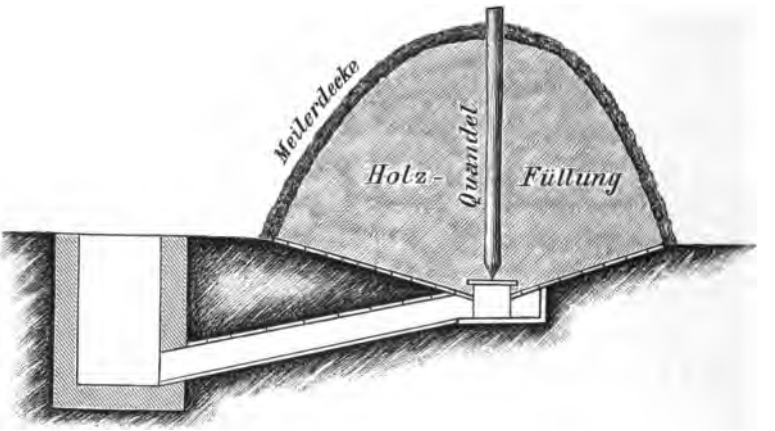


Fig. 36.

β) Bei der Meilerverkohlung werden, wenn es sich um Gewinnung von Holzessig handelt, in die Meilerdecke Röhren eingesetzt, die zu den Kondensationskammern führen. Das geschieht jedoch, da die anfangs entweichenden Gase sehr viel Wasserdampf enthalten, erst 24 bis 36 Stunden nach Anzünden des Meilers.

In Frankreich (bei Bordeaux) wird die Meilersohle konisch vertieft und mit Ziegeln ausgemauert. Vom tiefsten Punkte der Sohle führt ein Kanal zu einem Teerbehälter (Fig. 36). Man gewinnt so aus harzreichem Holz neben kleiner, aber guter Kohle bis 20% Teer. In Rußland (Wolhynien und Podolien) ist der Teerbehälter unmittelbar unter der Mitte der konischen Meilersohle angebracht.

B. Verkohlung des Holzes in Apparaten mit konstantem Volum des Verkohlungsraumes.

a) Meileröfen.

α) Die Verkohlung erfolgt durch teilweise Verbrennung des Holzes, also bei Luftzutritt ins Innere des Meilerofens.

Digitized by Google

Als Beispiel möge der runde Meilerofen (Fig. 37) dienen. Die Sohle des gemauerten, kuppelförmigen Ofens bildet den Rost, durch welche der Luftzutritt erfolgt. Letzterer kann mittels der Aschentür reguliert werden. Das Holz wird anfangs durch die Arbeitstür, später durch die obere Füllöffnung eingeschichtet. Gleich nach dem Anzünden wird die Arbeitstür vermauert, und sobald

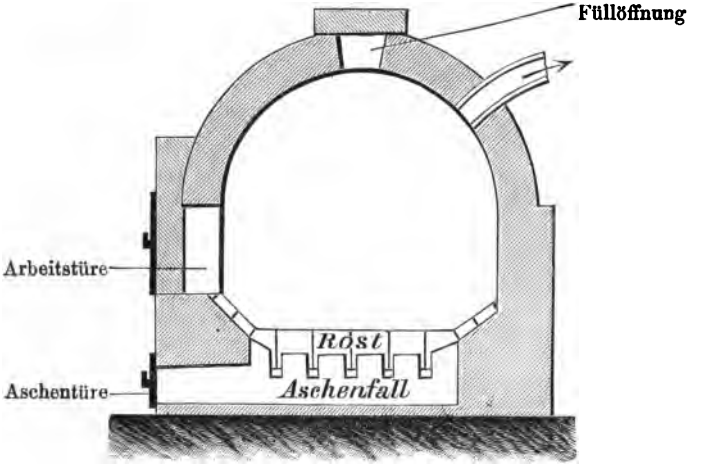


Fig. 37.

neben Wasserdämpfen auch Teer, etc. entweicht, wird auch die obere Füllöffnung geschlossen, so daß nur die entweichenden Gase durch das seitlich in die Decke eingesetzte Rohr zu den Konden-

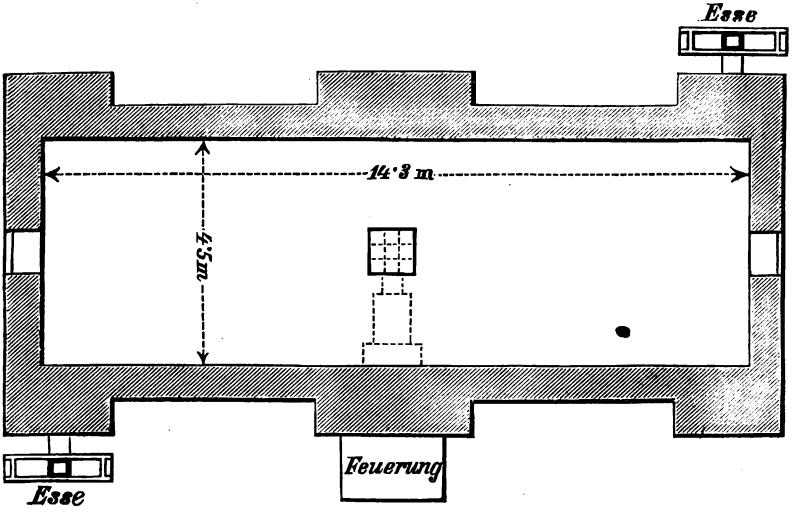


Fig. 38.

Digitized by Google

sationsgefäßen gelangen. Ist der Ofen entsprechend geheizt, so wird auch die Aschentür geschlossen. Nach Vollendung der Verkohlung und Abkühlung des Ofens wird die Kohle durch die Arbeitsöffnung ausgeräumt.

β) Die Verkohlung erfolgt in Meileröfen, in deren Inneres sauerstoffreie Feuergase treten.

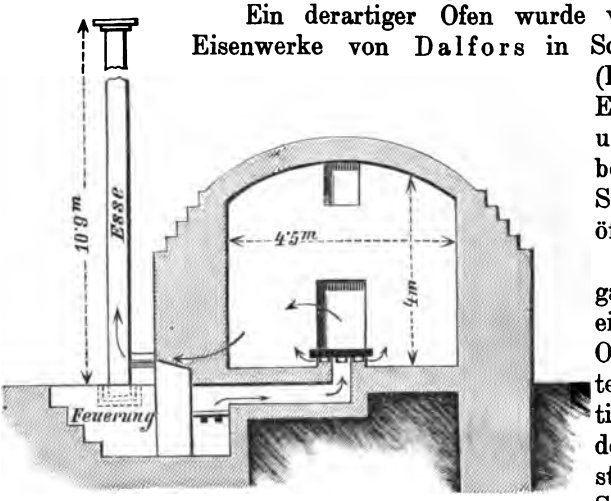


Fig. 39.

Ein derartiger Ofen wurde von Grill im Eisenwerke von Dalfors in Schweden erbaut (Fig. 38 und 39). Er ist rechteckig und hat an den beiden kurzen Seiten Eintragsöffnungen. Die Verbrennungsgase steigen von einer unter dem Ofen angebrachten Feuerung vertikal in der Mitte des Ofens auf und strömen durch Seitenzüge nach vier Seiten aus. Die flüchtigen Destillationsprodukte entweichen durch zwei in entgegengesetzten Ecken angeordnete Kanäle und daranschließende eiserne Röhren zu einem Teersammeltrog, ober welchem Schornsteine angeordnet sind. Nach genügendem Anheizen wird der Ofen rings abgeschlossen. Der Ofen wird mit 172·26 m^3 Holz beschickt; 37·58 m^3 Holz wurden in der Feuerung zum Heizen verbraucht, 147·31 m^3 Holzkohle wurden ausgebracht. Die Löhne betrugen für 1 m^3 Holzkohle $30^2/_3$ Heller (25 Pfennige).

Ähnlich ist der Schwartz'sche Ofen (Fig. 40, 41), bei dem jedoch durch Anbringung von zwei Feuerungen in der Mitte der Längsseite und zwei Abzügen in der Mitte der kurzen Seiten eine gleichmäßigere Erhitzung erzielt wird. Im übrigen ist die Konstruktion des Ofens aus der Zeichnung ersichtlich.

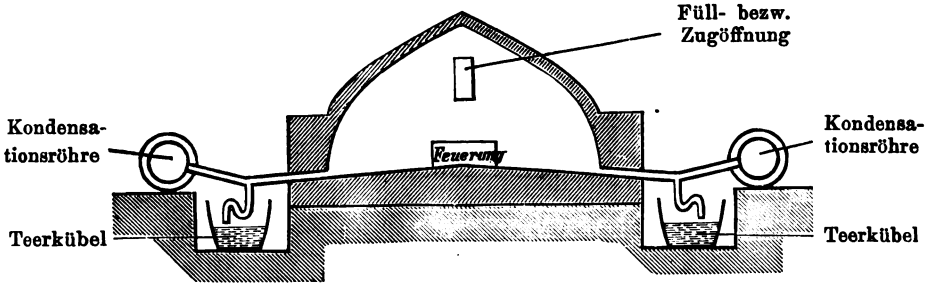
γ) Die Heizung erfolgt mit überhitztem Wasserdampf (Fig. 42).

Dieses, von Violette zur Erzeugung von Pulverkohle (Rotkohle) eingeführte Verfahren, liefert durchschnittlich $36^1/_2$% Rotkohle und gar keine Schwarzkohle, ist also dem älteren Verfahren, bei welchem man 14·18% Rotkohle und 17·81% Schwarzkohle,

Digitized by Google

also zusammen nur 31·99% Ausbeute erhielt, weit überlegen. Fig. 42 gibt den Längsschnitt des Apparates. Aus einem Dampfkessel strömt der Dampf durch das im Innern des Ofens spiralförmig gewundene Rohr von Schmiedeisen. Hier wird der Dampf vermittels der Feuerung und des beiderseits geschlossenen Rohres (Überhitzer),

Fig. 40.



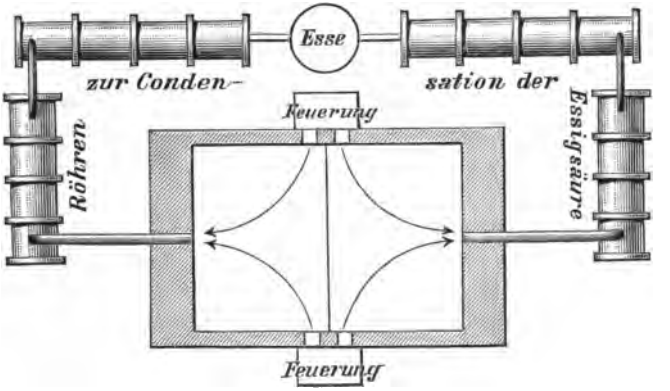


Fig. 41.
Schwartz'scher Holzverkohlungsofen.

welches möglichst gleichförmige Wärmeübertragung auf alle Teile des Rohres bewirken soll, überhitzt. Die Feuergase umspülen die Retorte und entweichen endlich in die Esse. Der überhitzte Dampf tritt aus dem Schlangenrohre in den eisenblechernen Zylinder (Retorte), der vorn mittels eines schmiedeisernen Deckels verschlossen ist, und von da in den inneren, mit dem zu verkohlenden Holze gefüllten Zylinder (ebenfalls aus Eisenblech). Dampf und Destillationsprodukte entweichen durch ein Rohr ins Freie, oder sie gelangen noch in passend eingerichtete Kondensationsapparate. Der Ofen ist der Retortenmündung entsprechend durch eine doppelte Arbeitstür geschlossen. Der Dampfeinströmungs-Öffnung gegenüber liegt eine Stoßplatte, durch welche der Dampf gleichmäßig verteilt wird.

Digitized by Google

b) Verkohlung mit Wärmezufuhr von außen.

Die Verkohlung erfolgt in Retorten oder größeren zylindrischen Kesseln, den sogenannten „Thermokesseln“. Die in Rußland üblichen Thermokessel sind vertikal eingemauerte, zylin-

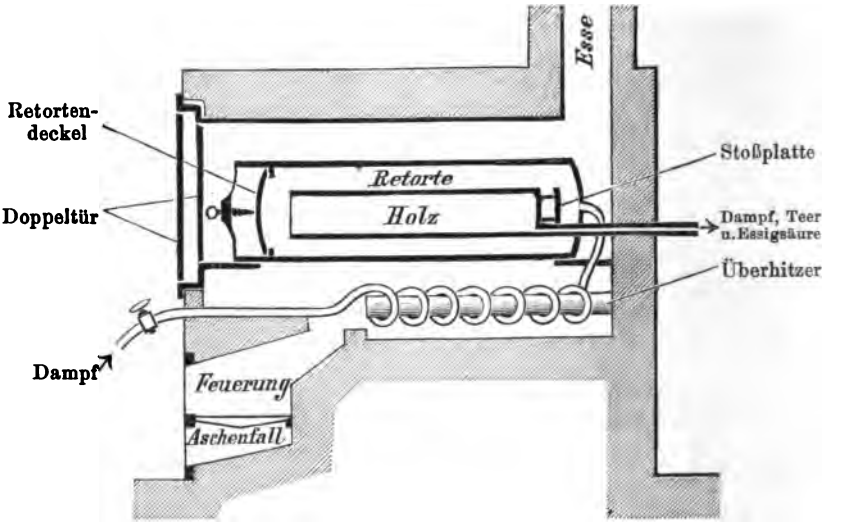


Fig. 42.

drische Kessel aus Eisenblech von etwa 8 m^3 Inhalt, welche mittels einer eigenen Feuerung an den vertikalen Kesselwänden erhitzt werden. Um das Holz schnell auf 100° vorzuwärmen, leitet man am Boden des Kessels Dampf ein. Der im Kessel sich ansammelnde Teer läuft durch ein am Boden desselben angebrachtes Rohr in eine Sammeltonne, während die Teer- und sonstigen Dämpfe durch ein am oberen Ende des Kessels angeordnetes Rohr in ein Kondensationsgefäß gelangen, von welchem der hier kondensierte Teer ebenfalls in die schon erwähnte Tonne abläuft. Die Destillationsprodukte passieren ein Kühlrohr, während die brennbaren Gase zurück zum Feuer geleitet werden.

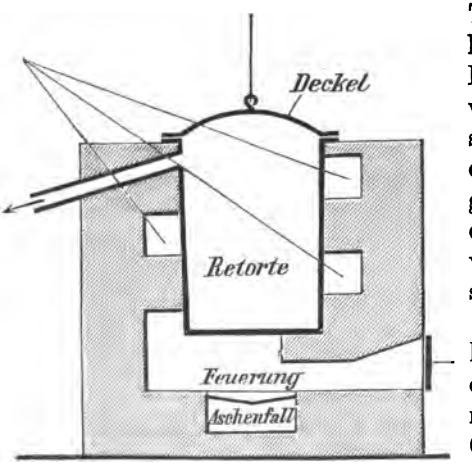


Fig. 43.

Digitized by Google

Fig. 43 zeigt den Vertikalschnitt durch einen französischen Ofen mit stehender Retorte.

Es kommen jedoch Holzverkohlungsapparate sowohl mit vertikalen als mit horizontalen und mit schiefliegenden Retorten vor.

Heute kommen die Meileröfen nur mehr für ganz bestimmte Zwecke zur Anwendung, z. B. zur Verkohlung von Kiefernstockholz, wo die Gewinnung des wertvollen schwedischen Teeres und des

Fig. 44. Fig. 46.

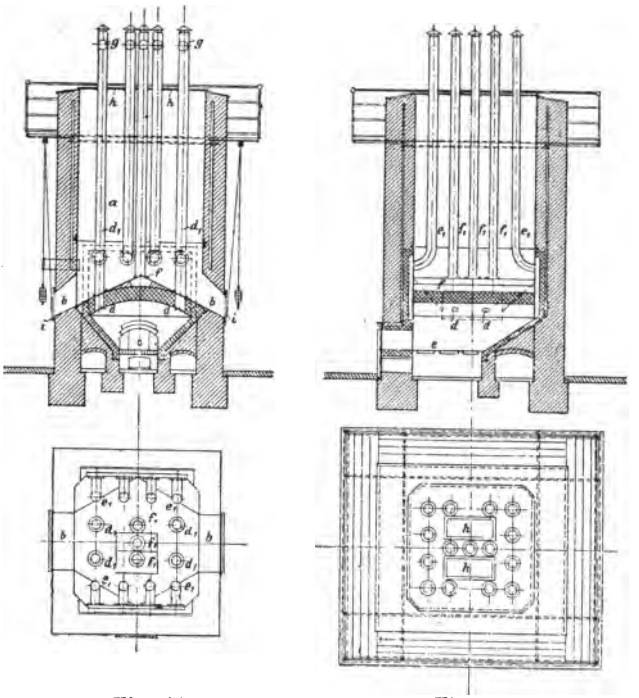


Fig. 45. Fig. 47.

(Nach Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, p. 159.)

Kienöles gestattet, auf jene von Methylalkohol und essigsaurem Kalk zu verzichten. Um Verluste an Holzgeist, die durch die Durchlässigkeit des Mauerwerkes bedingt sind, zu vermeiden, hat man das Mauerwerk durch Eisenkonstruktionen ersetzt. Die modernen Meileröfen sind eiserne Behälter, die von Heizröhren durchzogen sind, um das Retorteninnere genügend zu erwärmen, während die Außenwände durch Feuerzüge erhitzt werden.

Einen derartigen modernen Meiler-Retorten-Ofen zeigen die Figuren 44 bis 47. In der Feuerung ist der Rost e (Fig. 46) und

Digitized by Google

das Gewölbe d d (Fig. 44) ersichtlich. Durch das Gewölbe treten die Feuergase in die Röhren f_1, während ein anderer Teil der Feuergase neben dem Gewölbe nach aufwärts strömt und dann in die Röhren e_1 eintritt. Alle diese vertikalen Röhren durchsetzen das Innere der Meilerretorte. Zur Entleerung der letzteren dienen die Türen b b.

Fig 48.

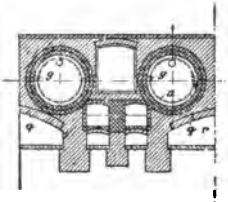


Fig. 50.

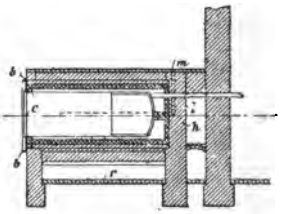


Fig. 49.

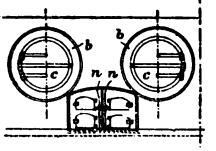


Fig. 51.

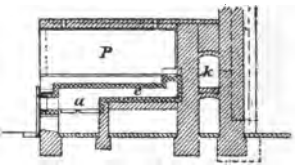
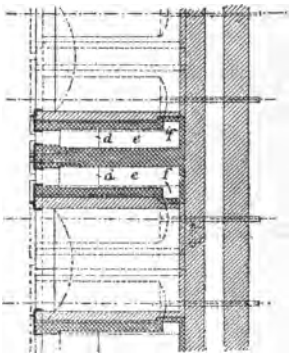


Fig. 52.



(Nach Zeitschrift f. angew. Chemie, 1900, p. 159.)

Andere ähnliche Ofen mit liegenden Retorten zeigen die Figuren 48 bis 52.

Eine ähnliche moderne Holzverkohlungsanlage mit stehenden Retorten geben die Figuren 53 bis 56. Die Retorten a können mittels eines Laufkranes g aus dem Ofen ausgehoben und zur Füllung beziehungsweise Entleerung an einen geeigneten Ort gebracht werden. Fig. 57 zeigt einen Retortenofen, der so eingerichtet ist, daß die Retorten im Ofen verbleiben. Sie werden in geeignete Wägen entleert, die man unter dieselben führen kann.

Digitized by Google

Die Zukunft der Holzverkohlung liegt übrigens in der Anwendung rotierender Retorten.

In welchem Maße sich die Holzverkohlung in den letzten Jahrzehnten entwickelte, zeigen folgende auf Österreich-Ungarn bezügliche Zahlen.

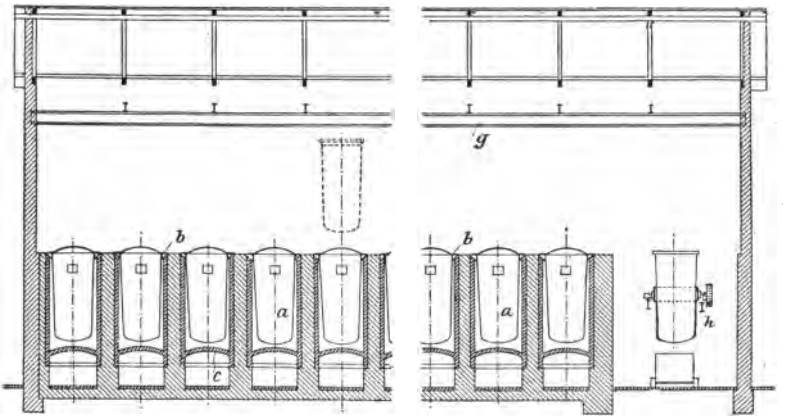


Fig. 53.

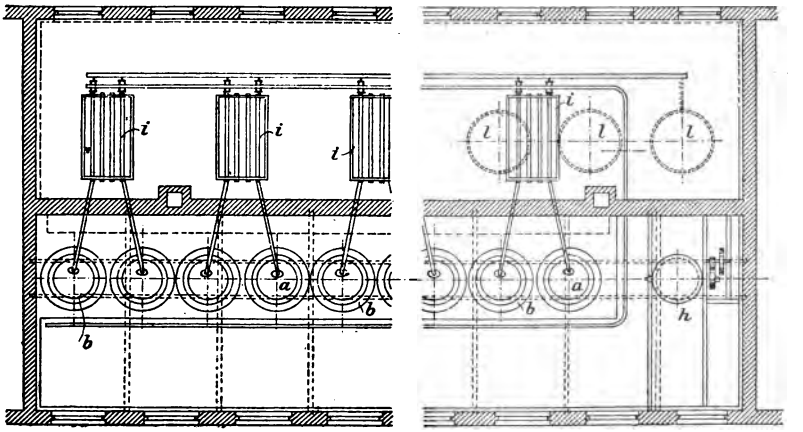


Fig. 55.
(Nach Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, p. 159.)

Vor etwa 30 Jahren betrug die Gesamtmenge des am Wege der trockenen Destillation verkohlten Holzes in Österreich-Ungarn etwa 10.000 Raummeter; in den Achtzigerjahren war sie bereits auf 120.000 Raummeter gestiegen, und heute hat sie bereits 350.000 bis 400.000 Raummeter erreicht.

Digitized by Google

Diese Industrie ist für das Gedeihen der Forstwirtschaft von hervorragendster Bedeutung geworden, weil erst durch sie die rationelle Nutzbarmachung ausgedehnter Waldgebiete ermöglicht wurde. Dies zeigt sich auch am wachsenden Export von harten Nutzhölzern, der hauptsächlich durch die rationelle Verwertung der

Fig. 56.

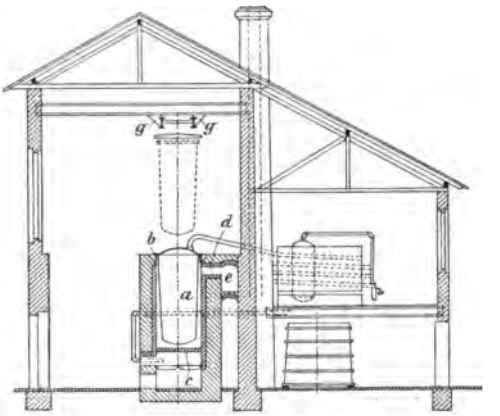


Fig. 54.

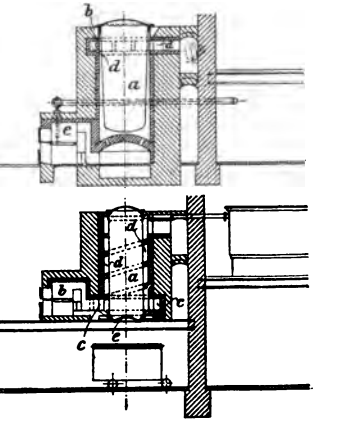


Fig. 57.

(Nach Zeitschr. f. angew. Chemie, 1900, p. 159.)

Abfallhölzer bedingt ist. So betrug der österreichisch-ungarische Export an harten Nutzhölzern:

1896.	6,399.120 K	=	5,332.600 Mk.
1897.	7,631.530 „	=	6,359.608 „
1898.	10,152.388 „	=	8,460.333 „

XVI. Kapitel.

Torfkohlen, Koke und Briketts.

Ebenso wie beim Holz liefert die trockene Destillation von Torf, Braunkohle oder Steinkohle gleichfalls: 1. Gase, 2. Teer, 3. Teerwasser und 4. einen festen kohligen Rückstand, der je nach dem verwendeten Rohmaterial als Torfkohle oder als Koke bezeichnet wird.

Um ein Bild vom Verlaufe der trockenen Destillation zu geben, wollen wir für die beiden extremen Fälle (Torf und Steinkohle) Schemen geben:

Digitized by Google

Schema der trockenen Destillation des Torfes (nach H. Vohl).

100 Teile eines Torfes von einem Hochmoor im Kanton Zürich ergaben bei der trockenen Destillation:

- 17·625 Teile Gas:
  - schwere Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n}$
  - Methan, CH_4
  - Wasserstoff, H_2
  - Kohlenoxyd, CO
- 5·375 „ Teer:
  - Turfol von 0·820 spez. Gewicht
  - schweres Öl (Schmieröl) von 0·855 spez. Gew.
  - Paraffin
- 25·000 Teile wässeriges Destillat:
  - Basen:
    - Ammoniak
    - Methylamin
    - Picolin
    - Lutidin
    - Anilin
    - Cäspidin
  - Säuren:
    - CO_2
    - H_2S
    - CyH
    - Essigsäure
    - Propionsäure
    - Buttersäure
    - Valeriansäure
    - Phenol
  - Wasser
- 25.000 Teile Torfkohle

100.000

Schema der trockenen Destillation der Steinkohle (nach R. Wagner).

100 Teile Gaskohle von nachfolgender Zusammensetzung:

Kohlenstoff	78·0%
Disponibler Wasserstoff	4·0%
Stickstoff	1·5%
Schwefel	0·8%
Wasser, chemisch gebunden	5·7%
„ hygroskopisch	5·0%
Asche	5·0%
	100·0%

ergaben bei der trockenen Destillation:

Digitized by Google

1. 70 bis 75 Teile Koke:
   - Kohlenstoff (wasserstoff- und sauerstoffhaltig) 90—95%
   - Schwefeleisen ($Fe_7 S_8$) u. erdige Bestandteile 10—5 %
   - 100%

2. Teerwasser (Ammoniakwasser) enthaltend:
   - α) Hauptbestandteile:
     - Wasser
     - Kohlensaures Ammon: $2(NH_4)_2 CO_3 + CO_2$
     - Schwefelammonium $(NH_4)_2 S$
   - β) akzessorische Bestandteile:
     - $NH_4 Cl$
     - $NH_4.CN$
     - $NH_4.CNS$

3. Teer, enthaltend:
   - α) flüssige Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cyanol, Propyl, Butyl, etc.
   - β) feste Kohlenwasserstoffe: Naphthalin, Acetylnaphthalin, Fluoren (?), Anthracen, Methylanthracen, Reten, Chrysen, Pyren.
   - γ) Sauerstoffhaltige Körper: Phenol, Kresol, Phlorol, Rosolsäure, Oxyphensäure, Kreosot, Pyridin, Anilin, Picolin, Lutidin, Collidin, Leucolin, Iridolin, Cryptidin, Acridin, Coridin, Rubidin, Viridin.
   - δ) Asphalt bildende Bestandteile: Anthracen, Brandharze, Kohle.

4. Leuchtgas:
   - α) Leuchtende Bestandteile (= Lichtgeber):
     - Gase: Acetylen, Äthylen, Propylen, Butylen.
     - Dämpfe: Benzol, Styrolen, Naphthalin, Acetylnaphthalin, Fluoren (?), Propyl, Butyl.
   - β) Verdünnende Bestandteile: Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd.
   - γ) Verunreinigende Bestandteile: Kohlensäure, Ammoniak, Cyan, Rhodan, Schwefelwasserstoff geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff.

Der Verlauf der trockenen Destillation, also die Menge und Zusammensetzung der verschiedenen Destillationsprodukte, wird außer

Digitized by Google

durch die Natur des zu verkohlenden rohen Brennstoffes noch durch andere Faktoren wesentlich beeinflußt.

In erster Linie kommt da die Vergasungstemperatur in Betracht, deren Einfluß sich, ebenso wie beim Holz, den mehrfach erwähnten Gleichgewichtsgesetzen unterordnet.

So hat L. T. Wright*) eine Kohle von nachfolgender Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen der trockenen Destillation unterzogen.

Kohlenstoff .	75·71%
Wasserstoff .	6·27%
Schwefel . .	1·72%
Stickstoff . .	1·72%
Sauerstoff . .	11·59%
Asche . . .	2·99%
	100·00%

Erfolgte die Vergasung bei 800° C, so erhielt man aus 100 *kg* Kohle:

100 *kg* Kohle gaben	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff	Asche	Summe	Liter
	Kilogramm							
Koke	57·38	1·24	1·05	1·06	1·28	2·96	64·97	—
Teer	6·11	0·46	0·05	0·06	0·60	—	7·28	6·43
Gaswasser .	0·08	1·06	0·12	0·22	8·30	—	9·78	9·78
Gas	7·56	2·85	Spur	0·36	1·46	—	12·23	21140·0
In der Reinigungsmasse	0·22	0·02	0·39	0·56	0·56	—	1·20	—
Summe . .	71·35	5·63	1·61	1·71	12·20	2·96	95·46	—

Hingegen lieferte die trockene Destillation von 100 *kg* Kohle bei 1100° C:

100 *kg* Kohle gaben	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff	Asche	Summe	Liter
	Kilogramm							
Koke	57·95	0·70	0·77	0·47	1·24	2·97	64·10	—
Teer	4·78	0·38	0·06	0·05	1·18	—	6·47	5·37
Gaswasser .	0·08	1·06	0·13	0·21	8·30	—	9·78	9·66
Gas	8·53	3·42	Spur	0·86	2·30	—	15·11	31200·0
In der Reinigungsmasse	0·38	0·04	0·74	0·02	0·93	—	2·11	—
Summe . .	71·73	5·61	1·70	1·61	13·95	2·97	97·57	—

*) Journal of Gaslighting, 1888, 52, p. 169.

Digitized by Google

Ferner waren:

	bei 800° C	bei 1100° C
Ruß im Teer	15%	25%—30%
Spezifisches Gewicht des Gaswassers . .	1·0	1·2
Lichtstärke des Gases bei 150 *l* stündlichem Verbrauche	18 Kerzen	15·3 Kerzen.

Eine weitere Vergleichung der in beiden Fällen erhaltenen Produkte gestattet die folgende Zusammenstellung:

100 *kg* Kohle geben:

	bei 800° C	bei 1100° C
Koke	64·75 *kg*	64·16 *kg*
Teer	6·43 *l*	5·37 *l*
Gaswasser	9·78 *l*	9·96 *l*
Gas.	21·14 m^3	31·20 m^3

Mit steigender Temperatur wuchs die Gasausbeute (dem Volumen nach), das spezifische Gewicht des Teeres und dessen Rußgehalt, während der Gehalt des Teeres an Rohnaphtha und besonders an leichten Teerölen beträchtlich abnahm.

Ebenso nimmt mit steigender Temperatur der Gehalt an Kreosot und Anthracenöl ab, während der Pechgehalt bedeutend steigt. Der in anderer Form als Schwefelwasserstoff in den Gasen enthaltene Schwefel steigt mit Erhöhung der Temperatur bis aufs Dreifache. Die Ammoniakausbeute ist bei sehr niederer Temperatur gering, erreicht bei mittlerer Temperatur ein Maximum, während hohe Temperaturen abermals eine Verringerung ergeben.

Die Destillation verläuft auch im Anfang anders, als gegen das Ende zu. So erhält man in der Pariser Gasanstalt bei einer Destillationstemperatur von 1000° C:

Destillationszeit . . .	0^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h	6^h
Gasvolum	0	17	30	27	20	6	0
Leuchtkraft à 105 *l* .	0	1·15 c	0·90 c	0·30 c	0·10 c	0·4 c	0 c

C. G. Müller unterscheidet bei der Destillation der Steinkohlen zwei Perioden: In der ersten, der eigentlichen Destillationsperiode, entwickeln sich bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 500° bis 600° C stark leuchtende Gase, Wasserdampf und Teer, wobei die Steinkohle sich aufbläht und Koke bildet. In der zweiten Periode, in welcher die Temperatur zur hellen Rotglut gesteigert wird, geben die Koke — eine Volumsverminderung erleidend — selbst neue Gase ab, deren Volumen beinahe ein Drittel des Gesamtgasvolums beträgt, welche übrigens

Digitized by Google

nicht von Teer begleitet sind und nur mit schwach leuchtender Flamme brennen. Die Koke, welche am Ende der ersten Periode zurückbleibt, ist keineswegs mit Mineralstoffen verunreinigter Kohlenstoff, sondern wahrscheinlich ein Gemenge sehr fester Kohlenstoffverbindungen, deren Zusammensetzung ungefähr dem Atomverhältnisse $C_{15}H_4O$ entspricht. Dieser Stoff wird nun in der zweiten Periode unter Glühhitze weiter zersetzt. Aber selbst unter Weißglühhitze gelingt die völlige Austreibung der letzten Reste von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff nicht.

Wenn größere Mengen Steinkohle in rotglühende Entgasungsräume gebracht werden, finden beide Prozesse nebeneinander statt. Man würde sie beide, die Steinkohlenzersetzung und die Kokezersetzung, im großen von einander trennen können, wenn man doppelte Öfen derart einrichten würde, daß die einen nur auf 600° C erhitzt würden und zur Austreibung des Teeres dienten, während die anderen in lebhafter Rotglut ständen, und die in ersteren gebildete Koke zu entgasen hätten. Eine solche Trennung könnte unter Umständen praktische Vorteile bieten. Die von Müller im kleinen ausgeführten Versuche bestätigen die zunächst bekannte Tatsache, daß sich in den Zersetzungprodukten der Steinkohle nur $^1/_5$ des vorhandenen Stickstoffes in Gestalt von Ammoniakverbindungen vorfindet; sie ergaben aber außerdem das wichtige Resultat, daß die Hauptmenge des Ammoniaks nicht in der ersten Periode, zugleich mit dem Teer, sondern beim Beginne der Kokezersetzung auftritt.

Es betrug beispielsweise das gewonnene Ammoniak bei der

Probe	in der 1. Periode	in der 2. Periode
1	0·065	0·267
2	0·059	0·144
3	0·108	0·145
4	0·120	0·178
5	0·063	0·183
6	0·056	0·242
Mittel . . .	0·0785	0·1931

Welchen Einfluß die Natur des angewendeten Rohstoffes im großen ganzen hat, haben die früher mitgeteilten Schemen gezeigt. Aber selbst bei Benützung verschiedener Sorten von Gaskohlen (Steinkohlen, die zur Gasbereitung dienen) zeigt sich noch der Einfluß der verschiedenen Zusammensetzung deutlich:

Digitized by Google

Steinkohlen von		Pas de Calais		England	Comentry	Blanzy
Zusammensetzung	H_2O, hygroskop.	2·17	2·70	3·31	4·34	6·17
	Asche	9·04	7·06	7·21	8·8	10·73
	Sauerstoff	5·56	6·66	7·71	10·10	11·70
	Wasserstoff	5·06	5·36	5·40	5·53	5·64
	Kohlenstoff	88·38	86·97	85·89	83·37	81·66
	Stickstoff	1	1	1	1	1
Destillationsprodukte, etc.	Gas	13·70	15·08	15·81	16·95	17
	Teer	3·90	4·65	5·08	5·48	5·59
	Ammoniakwasser	4·59	5·57	6·80	8·61	9·86
	Koke	71·48	57·63	64·90	60·88	58
	Kohlenstaub	6·33	7·07	7·41	8·08	9·36
Gas (Volum)	Volum, m^3	30·13	31·01	30·64	29·73	27·44
	Leuchtkraft, Carcell	131 c	112 c	104 c	102·1 c	101·8 c
	CO_2	1·47	1·58	1·72	2·79	3·13
	CO	6·68	7·17	8·21	9·86	11·93
	H_2	54·21	52·79	50·10	45·45	42·26
	CH_4	34·37	34·43	35·03	36·42	37·14
	C_6H_6	0·79	0·99	0·96	1·04	0·88
	C_2H_4	2·48	3·02	3·98	4·44	4·76

Sehr bemerkenswert ist der Einfluß mineralischer Stoffe, besonders von Kalk auf den Verlauf der trockenen Destillation der Kohlen, wie er aus den Untersuchungen Knoblauch's hervorgeht. Derselbe verwendete eine Saarkohle, welcher je $2^1/_2$, 5 und 10% gebrannter Kalk respektive 5% Kieselsäure innig beigemengt waren. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten, welche die Unterschiede in der Ausbeute der Produkte auf 1000 *kg* Kohlen, aus den Gemischen berechnet, darstellt:

1000 *kg* Kohle geben:	Kalkzusatz			Kieselsäurezusatz
	2·5%	5%	10%	5%
Gas, m^3 mehr	14·7	20·1	35·3	21·5
Koke, *kg* mehr	16·8	18·2	17·5	27·4
Teer, *kg* weniger	5·2	7·9	9·0	11·8
Ammoniak, *kg* mehr	0·483	0·608	0·929	0·15
Sulfat, *kg* mehr	2·02	2·53	3·88	0·67
Schwefelwasserstoff, *kg* weniger	1·42	1·58	1·81	0·21
" m^3 "	0·93	1·03	1·19	0·138
Ammoniak in % der Ausbeute mehr	21·3	26·7	40·9	0·7
Schwefelwasserstoff in % der Ausbeute weniger	59·7	66·2	76·2	8·8

Digitized by Google

Somit ändert sich die Quantität der Destillationsprodukte nicht proportional der Menge des Zusatzes; am meisten folgt noch die Gasausbeute der Zusatzmenge. Bei Kalkzusatz steigt die Differenz in der Ammoniakausbeute nur sehr langsam, so daß bei einem bestimmten Kalkzusatze ein Maximum in der Ammoniakausbeute erreicht wird und selbst ein bedeutend größerer Zusatz nur sehr wenig Wirkung hat. Die Kieselsäure ist in Bezug auf Ammoniak und Schwefelwasserstoff insofern ohne Belang, als eine chemische Wirkung nicht stattfindet; die geringen Differenzen in den Mengen dieser Stoffe sind der verschiedenartigen Zersetzung der Kohle zuzuschreiben. Da bei dem Zusatze die Zunahme an Koke bedeutender ist als die Abnahme an Teer und gleichzeitig ein größeres Gasquantum gebildet wird, so muß der Kohlenstoffgehalt des Gases verringert, also seine Leuchtkraft vermindert sein, und zwar um etwas mehr, als im Verhältnisse der Mehrausbeute an Gas. Für Kohlen, welche nicht erheblich von der Versuchskohle abweichen, läßt sich der Einfluß eines $2^1/_2$prozentigen Kalkzusatzes wie folgt formulieren:

1. Die Gasausbeute wird um 5% erhöht, die Leuchtkraft um mehr als 5% vermindert.

2. Die Kokeausbeute beträgt stark 4% mehr, wovon 2·5% auf den Kalkzusatz entfallen, so daß die Vermehrung der Kokesubstanz nur 1·75% beträgt. Diesem Mehrbetrage entspricht aber keine Vergrößerung des Heizwertes, da der Aschengehalt größer ist und daher die Vollständigkeit der Verbrennung verringert wird.

3. Die Quantität des Teeres ist um 10% der Ausbeute vermindert, seine Qualität gleichfalls verringert.

4. Die Ammoniakausbeute wächst um 20% (der Ausbeute).

5. Die Schwefelwasserstoffausbeute sinkt um 1·4 pro 1000 Kohle.

6. Die Kohlensäure des Rohgases wird um 10% der Ausbeute vermehrt, und

7. die Cyanbildung wird etwas verringert, ohne daß hiedurch die Menge des gebildeten Ferrocyans direkt beeinflußt würde.

Dieser Punkt jedoch, sowie die Frage, ob und wie weit der höhere Schwefelgehalt der Koke (in obigem Falle etwa 0·2%) als verbrennlicher Schwefel auftritt, wären noch weiter zu studieren.

W. Jicinski hat über die Vorgänge bei der Verkokung folgende Mitteilungen gemacht:

Die Zusammensetzung von fünf Flözen aus dem engeren Ostrauer Revier (die den nachstehenden Betrachtungen zu Grunde gelegt sind) ist folgende:

Digitized by Google

Lufttrockene Kohle vom Flöz	enthält Prozent					Kokungsgrad	Anmerkung
	C	H	O	N	Asche		
Johann . . .	81·74	5·53	6·18	1·31	5·24	gut	Gaskohle
Adolf	81·80	5·23	8·31	1·76	2·89	sehr gut	„
Günther . . .	80·54	5·09	7·66	1·43	5·27	„ „	Kokekohle
Franziska. . .	83·35	4·66	5·06	1·52	5·37	vorzüglich	„
Juliana . . .	86·76	4·06	3·51	1·30	4·73	mittelmäßig	anthracitart. Kohle

Schwefelgehalt: 0·50 bis 1·05%.
Phosphorgehalt: 0·004 bis 0·108%.
Bei der trockenen Destillation entwickeln obige Kohlensorten:

Flöz	Auf 1 *kg* Kohle Kubikmeter Gas	Kokerückstand in %
Johann	30·86	67·00
Adolf	30·02	76·00
Günther	29·96	75·00
Franziska	28·60	81·38
Juliana	27·12	86·62

Die Ammoniakausbeute ist dem Stickstoffgehalte der Kohlen nicht proportional. Bei manchen Kohlen scheint sich Ammoniak leichter abzuspalten als bei anderen. Von dem Gesamtstickstoffgehalte der Kohle bleibt durchschnittlich $^3/_4$ in der Koke zurück; dies ist der sogenannte Kohlenstickstoff; er wird nur bei der vollständigen Verbrennung der Kohle vergast. Etwa $^1/_4$ des Gesamtstickstoffes, der Ammoniakstickstoff, beteiligt sich an der Ammoniakbildung. Doch auch von diesem entweicht bei der Destillation ein Teil als Cyan oder als freier Stickstoff, so daß der bei der Ammoniakgewinnung nutzbare Stickstoff nur zwischen 0·188 bis 0·089 des Gesamtstickstoffes schwankt.

Die Tabelle auf S. 251 gibt den nutzbaren Ammoniakstickstoff einiger Kohlensorten.

Der Teer aus dem Kokeofenbetriebe enthält gewöhnlich:

Benzin	0·9 —1·06%
Naphthalin.	4·26—5·27%
Anthracen	0·57—0·64%
Pech	50%
andere Rückstände	40%

Digitized by Google

Grube oder Flöz		Gesamtstickstoffgehalt in % der lufttrockenen Kohle	Hievon zur Ammoniakgewinnung verwendbar: vom Gesamtstickstoffgehalte	Hievon zur Ammoniakgewinnung verwendbar: in % der Kohle	Gibt Ammoniak in % der Kohle	Umgerechnet auf schwefelsaures Ammon	Gewinnbarer Teer in %
Zeche Kaiserstuhl	Westfalen	1·39	0·144	0·200	0·244	0·94	3·4
„ Pluto	Westfalen	1·45	0·146	0·212	0·258	1·00	
„ Wilhelmine	Westfalen	1·77	0·142	0·252	0·306	1·18	
Flöz Johann	Ostrau	1·31	0·140	0·184	0·244	0·94	1·7
„ Adolf	Ostrau	1·76	0·126	0·222	0·270	1·04	1·7
„ Günther	Ostrau	1·43	0·120	0·172	0·210	0·81	1·3
„ Franziska	Ostrau	1·52	0·089	0 135	0·165	0·64	2·6
„ Juliana	Ostrau	1·30	0·134	0·175	0·213	0·82	1·8
Oberschlesien, Durchschnitt		2·49	0·188	0·296	0·360	1·40	3·6
Zeche Friedenshoffnung	Niederschlesien	unbekannt	unbekannt	0·168	0·204	0·79	3·0
„ Karl, Georg und Viktor	Niederschlesien	„	„	0·148	0·180	1·69	2·5
England, Durchschnitt		1·40	0·167	0·235	0·286	1·11	3·12

Die Teerausbeute beträgt gewöhnlich 2—3% der Kohle und höchstens ein Drittel bis ein Viertel der im Laboratorium ermittelten.

Der Unterschied zwischen den in Kokeöfen und in Gasanstalten gewonnenen Gasen geht aus nachstehenden Analysen hervor:

Bestandteile	Kokeofengase %	Gase aus der Gasanstalt %
Benzoldampf	0·61	1·54
Äthylen	1·63	1·19
Schwefelwasserstoff	0·43	—
Kohlensäure	1·41	0·87
Kohlenoxyd	6·49	5·40
Wasserstoff	53·32	55·00
Methan	36·11	36·00
Summe	100·00	100·00

Weitere Analysen von Kokeofengasen enthält die folgende Tabelle:

Verkokungsgase und andere Produkte	Aus einem Ofen zu Seraing nach Ebelmen: 2 Stunden nach Beginn der Verkokung	7½ Stunden nach Beginn der Verkokung	14 Stunden nach Beginn der Verkokung	Mittel	Von Gasforthkohle nach Bunsen und Playfair	Aus Alfretonkohle nach Bunsen und Playfair: vorwärts destilliert	Aus Alfretonkohle nach Bunsen und Playfair: rückwärts destilliert
Methan	1·44	1·66	0·40	1·17	7·0	6·6	6·2
Kohlenoxyd	4·17	3·91	2·19	3·42	1·1	1·6	6·3

Digitized by Google

Verkokungsgase und andere Produkte	Aus einem Ofen zu Seraing nach Ebelmen				Von Gasforth-kohle nach Bunsen und Playfair	Aus Alfreton-kohle nach Bunsen und Playfair	
	2	$7^1/_2$	14	Mittel		vorwärts destilliert	rückwärts destilliert
	Stunden nach Beginn der Verkokung						
Kohlensäure	10·13	9·60	13·06	10·93	1·1	1·1	2·3
Ölbildendes Gas	—	—	—	—	0·7	0·5	1·6
Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	0·5	0·2	0·2
Wasserstoff	6·28	3·67	1·10	3·68	0·5	0·4	1·4
Ammoniak	—	—	—	—	0·2	0·2	0·3
Stickstoff	77·98	81·16	83·25	80·80	0·03	—	—
Wasser	—	—	—	—	7·5	12·4	16·6
Teer	—	—	—	—	12·23	9·7	
Koke	—	—	—	—	68·92	67·2	65·1
Flüchtige Bestandteile	—	—	—	—	30·8 bis 32·7%		
Darunter: brennbare Gase	—	—	—	—	19·2 bis 22·3%		

Über die Ausbeute an verschiedenen Produkten bei der Torfverkohlung haben Sir Robert Kane und Professor Sullivan eine Reihe von Versuchen angestellt, welche der Hauptsache nach folgendes ergaben:

In Retorten, welche den bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen ähnlich waren, wurde von verschiedenen Torfsorten je ein Zentner verkohlt. Die flüchtigen Produkte wurden in einer Reihe Woulf'scher Flaschen sowie in einem mit Wasser gekühlten Schlangenrohre kondensiert und auch die Gase gesammelt. Hiebei ergab sich:

Art und Fundort des Torfes	Wasser	Teer	Kohle	Gas
Leichter Torf, Dichter „ Mischungen von ungefähr gleichen Teilen der bei den Sorten vom Mount Lucas Bog bei Phillipstown	23·600	2·000	37·500	36·900
Leichter Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	32·273	3·577	39·132	25·018
Schwerer, dichter Torf vom Wood of Allen	38·102	2·767	32·642	26·489
Obere Lage von Ticknevin	38·628	2·916	31·110	32·346
Obere Lage v. Ticknevin, bei Rotglut dest.	32·098	2·344	23·437	42·121
Obere Lage von Shannon	38·127	4·417	21·873	35·693
Dichter Torf	21·189	1·462	18·973	57·746
Durchschnitt	31·378	2·787	29·222	36·606

Digitized by Google

Die weitere Untersuchung des Teerwassers und des Teeres ergaben:

Art und Fundort des Torfes	Teerwasser					Teer		
	Ammoniak		Essigsäure					
	NH_3	entsprechende Menge Ammoniumsulfat	$C_2H_4O_2$	entsprechende Menge essigsaurer Kalk	Holzgeist	Paraffin	Brennöl	Schmieröl
Leichter Torf / Dichter „ (Mischung von ungefähr gleichen Teilen dieser beiden Sorten vom Mount Lucas Bog bei Phillipstown)	0·302	1·171	0·076	0·111	0·092	0·024	0·684	0·469
Leichter Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	0·187	0·725	0·206	0·302	0·171	0·179	0·721	0·760
Schwerer, dichter Torf vom Wood of Allen	0·393	1·524	0·286	0·419	0·197	0·075	0·571	0·565
Obere Lage von Ticknevin . .	0·210	0·814	0·196	0·287	0·147	0·170	0·262	0·617
Obere Lage von Ticknevin, bei starker Rotglut destilliert .	0·195	0·756	0·208	0·305	0·161	0·196	0·816	0·493
Obere Lage von Shannon. . .	0·404	1·576	0·205	0·299	0·132	0·181	0·829	0·680
Dichter Torf	0·181	0·702	0·161	0·236	0·119	0·112	0·647	0·266
Durchschnitt . .	0·268	1·037	0·191	0·280	0·146	0·134	0·790	0·550

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde ein Teil des Torfes unter Anwendung eines Gebläses verbrannt, und hiebei folgende Resultate erhalten:

Art und Fundort des Torfes	Wasser	Teer	Asche	Gase
Leichter Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	30·678	2·510	2·493	63·319
Schwerer Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	30·663	2·395	7·226	59·716
Dichter Torf von Shannon	29·818	2·270	2·871	65·041

Die so gewonnenen Teerwässer und die Teere enthielten:

Art und Fundort des Torfes	Teerwasser			Teer	
	Ammoniak NH_3	Essigsäure	Holzgeist CH_4O	Paraffin	Öl
Leichter Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	0·322	0·179	0·158	0·169	1·220
Schwerer Torf, obere Lage, vom Wood of Allen	0·344	0·268	0·156	0·086	0·946
Dichter Torf von Shannon	0·194	0·174	0·106	0·119	1·012
Durchschnitt . .	0·287	0·207	0·140	0·125	1·059

Digitized by Google

Zur weiteren Vergleichung seien noch die Durchschnittswerte aus beiden Versuchsreihen nebeneinander gestellt:

Produkte der trockenen Destillation	In geschlossenen Gefäßen	Bei Luftzutritt
Ammoniak	0·268	0·287
oder schwefelsaures Ammon	1·037	1·110
Essigsäure	0·192	0·207
oder essigsaurer Kalk	0·280	0·305
Holzgeist	0·146	0·140
Öle	1·340	1·059
Paraffin	0·134	0·125

Die obigen Zusammenstellungen lassen auch erkennen, welche nutzbaren Produkte bei der trockenen Destillation des Torfes erhalten werden können. In dieser Beziehung ist auch die folgende, Muspratt's Chemie entnommene Zusammenstellung über die Ausbeute an nutzbaren Produkten bei der trockenen Destillation irischen Torfes nicht ohne Interesse:

Größe der Ausbeute in % nach	Kane und Sullivan	Hodges	Dem Prospekt der Irish Reat Company
Schwefelsaures Ammon	1·110%	1·000%	1·000%
Essigsäure	0·207%	0·328%	—
oder essigsaurer Kalk	0·305%	—	0·700%
Holzgeist	0·140%	0·232%	0·185%
Teer	2·390%	4·440%	—
Teerprodukte { Paraffin	0·125%	—	0·104%
Teerprodukte { Öle	1·059%	—	0·701%

Das gleiche gilt von den Angaben von Wagenmann und Vohl über deutsche Torfsorten. (Siehe Tabelle S. 255.)

Die Torfkohle enthält im völlig trockenen Zustande (nach Schwackhöfer) durchschnittlich:

Kohlenstoff . . . . . 75—85%
Wasserstoff . . . . . 2—4%
Sauerstoff . . . . . 10—15%
Asche . . . . . 5—10%

doch kann letztere auch auf 60% und mehr steigen. Lufttrockene Torfkohle enthält mindestens 10% hygroskopisches Wasser. Der Schwefel- und Phosphorgehalt ihrer Asche ist oft recht bedeutend.

Digitized by Google

Destillationsprodukte	Torf von Neumarkt, nach Wagenmann		Oldenburger Torf, nach Vohl
	A	B	
	Prozente:		
Wassergehalt des Torfes	33·58	36·26	lufttrocken
Aschengehalt des Torfes	6·76	5·49	—
Koke	27·70	25·77	35·3120
Ammoniakwasser	50·01	58·03	40·0000
darin Ammoniak	0·32	0·25	—
Teer: leichtes Öl	0·435	0·380	1·7633
Teer: schweres Öl, Schmieröl	1·103	1·124	1·7715
Teer: Paraffinmasse	1·943	2·389	—
Teer: Asphalt	—	—	1·5582
Teer: Paraffin	—	—	0·3005
Teer: Kreosot	—	—	3·6695
Teer: kohliger Rückstand	1·105	0·663	—
Teer: Verlust	0·304	0·634	—
Teer (zusammen)	4·89	5·190	9·063 *)
Gase	17·400	11·11	15·6250
Dämpfe			—
Summe	100·000	100·000	100·0000

Die Torfkohle ist sehr porös und leicht. Sie besitzt ein spezifisches Gewicht von 0·23 bis 0·38, absorbiert Farb- und Riechstoffe bedeutend und findet daher Anwendung zum Entfuseln von Branntwein, als Desinfektionsmittel, sowie (wegen der Absorption von Ammoniak) als Dünger.

Sie ist leicht entzündlich und glimmt selbst bei schwachem Luftzuge fort. Ihr absoluter Heizeffekt schwankt zwischen 6500 und 7000 Kalorieen.

Braunkohlenkoke. Die erdigen und muscheligen Braunkohlen zerfallen beim Glühen in kleine Stücke, weshalb sie sich nicht zur Verkokung eignen. Hiezu sind fast nur die Lignite, welche eine der Holzkohle ähnliche Koke liefern, und die Pechkohlen geeignet. Sie werden in Deutschland als Grude bezeichnet.

Die trockene Destillation der Braunkohle gibt:

40—50% . . . . . Grude
12—20% . . . . . Teerwasser
14—35% . . . . . Teer
15—25% . . . . . Gase.

*) Die Teerausbeute ist nach Stohmann weit zu hoch, was wahrscheinlich von einem Wassergehalte desselben herrührt.

Digitized by Google

Steinkohlenkoke endlich ist im allgemeinen dunkelgrau, doch lassen sich silbergraue, hellgraue, dunkelgraue und fast schwarze Sorten unterscheiden. Die helleren Sorten sind durchwegs geflossen, die dunkleren meist nur gefrittet.

Die in den Kokeöfen gewonnene Koke ist im allgemeinen weniger dicht als jene aus Gasretorten, weshalb erstere in der Metallurgie und zu Feuerungszwecken vorgezogen wird. Nach Muck schwankt das spezifische Gewicht zwischen 1·2 und 1·9. 1 m^3 Koke wiegt (inklusive der Zwischenräume) 350—450 *kg*.

Für die Praxis sind Festigkeit und Zusammensetzung der Koke von Bedeutung; erstere namentlich in Schachtöfen, wo sie den Druck der darauf lastenden Beschickungssäule aushalten sollen, ohne zerdrückt zu werden, letztere wegen der schädlichen Wirkungen mancher Stoffe.

Über die rückwirkende Festigkeit der Koke hat Direktor Jugnet folgende Angaben gemacht:

Carvés-Ofen	von	70	*cm*	Breite	.	.	.	.	.	66·4 *kg/cm²*
„	„	„	66	„	„	.	.	.	.	79·72 „
„	„	„	50	„	„	.	.	.	.	92·32 „
Beehive-Ofen	„	50	„	„	.	.	.	.	.	43·92 „
Smet-	„	„	50	„	„	.	.	.	.	42·12 „
Coppée-	„	„	50	„	„	.	.	.	.	80·50 „

Bezüglich der Kokezusammensetzung ist besonders ihr Schwefel- und Phosphorgehalt von technischer Bedeutung.

Die Koke ist schwer entzündlich, gibt nur eine kurze, blaue Flamme und erfordert einen kräftigen Luftzug. Ihr absoluter Wärmeeffekt beträgt 7000 bis 7800 Cal.

Auf der Koke finden sich bisweilen haarförmige Gebilde, welche als Kokehaare bezeichnet werden. Sie enthalten keine Asche und sind der Verkokungsrückstand teerartiger Destillationsprodukte. Ihre Zusammensetzung (bei 110° C getrocknet) ist nach V. Platz folgende:

Kohlenstoff	95·729%
Wasserstoff	0·384%
Sauerstoff	3·887%
Asche	—
Summe . .	100·000%

Anhangsweise sind hier noch die Preßkohlen oder Briketts zu besprechen.

Um für das beim Kohlenbergbau abfallende Kohlenklein, das ein minderwertiges Produkt darstellt, einen besseren Absatz zu finden, hat man versucht, daselbe (mit oder ohne Anwendung

Digitized by Google

geeigneter Bindemittel) durch Pressen zu größeren Stücken zu vereinigen, die man Preßkohlen oder Kohlenbriketts nennt. Hieher gehören:

Torfbriketts oder Preßtorf, die wohl nur lokal in der Nähe ihres Erzeugungsortes Verwendung finden.

Steinkohlenbriketts. Als Bindemittel dienen Teer, Steinkohlenpech, Asphalt, Stärkekleister, Mehl, Eiweiß, Melasse, Ton, Gips, Alaun und Kalk, Wasserglas, etc. Der Kohlenstaub wird mit dem Bindemittel gemengt und zu Ziegeln gepreßt. Sie haben häufig den Nachteil, übelriechenden Rauch zu entwickeln oder einen hohen Aschengehalt zu besitzen.

Holzkohlen- und Kokebriketts werden in gleicher Weise hergestellt.

Braunkohlenbriketts. Hier dienen die in den Braunkohlen selbst enthaltenen harzigen und sonstigen organischen Stoffe als Bindemittel. Die Kohle wird so weit getrocknet, daß sie noch etwa 15% Wasser enthält und (bei 1000—1500 at. Druck) heiß gepreßt. Der Wassergehalt der Kohle ist hiebei notwendig, um eine Zersetzung der erwähnten organischen Stoffe zu verhindern.

Die Erzeugung solcher Braunkohlenbriketts wird namentlich in Oberschlesien, aber in neuerer Zeit auch in Österreich schwunghaft betrieben und findet dieses Brennmaterial (besonders für den Hausbrand) eine von Jahr zu Jahr steigende Verwendung. So wurden im Jahre 1901 in Berlin für den Hausbrand verbraucht:

Braunkohlenbriketts . .	120000	Waggons
Steinkohle	5000	„

Die Heizung mit solchen Briketts erfordert übrigens eine eigentümliche Behandlung, indem die Verbrennung bei möglichst schwachem Luftzug erfolgen muß, wenn das Brennmaterial gut ausgenützt werden soll. Hiebei verbrennen die Briketts sehr langsam und geben den weitaus größten Teil der entwickelten Wärme an den Ofen ab. Bei starkem Luftzutritt hingegen verbrennen sie sehr rasch und die Wärme kommt nur zum kleinsten Teile dem Ofen zu gute, da dann die heißen Verbrennungsgase rasch in den Schornstein entweichen und somit diesen statt des Ofens erwärmen.

In der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure (1887, pag. 91) wurden folgende Untersuchungsergebnisse mitgeteilt:

	I		II		III		IV	
Asche	5·83		5·59		5·93		5·95	
Wasser	19·81		18·67		21·10		22·46	
Gasgiebigkeit	24·53	74·36	24·93	75·72	28·52	72·85	16·74	71·48
Fixer Kohlenstoff	48·83		50·79		44·83		54·74	
Brennwert	3203 Cal.		3215 Cal.		3159 Cal.		2784 Cal.	

Digitized by Google

Nr. I und II sind als gute, Nr. III und IV als minderwertige Briketts bezeichnet.

Schallthaler Briketts (aus Untersteiermark) enthielten:

Kohlenstoff	48·21%
Wasserstoff	3·99 „
Sauerstoff	19·92 „
Schwefel	1·35 „
Wasser (hygr.)	15·63 „
Asche	10·91 „
Heizwert	4280 Cal.

Die Untersuchung der sogenannten „Clara-Briketts" ergab:

Elementaranalyse:

Kohlenstoff	48·72%
Wasserstoff	5·80 „
Sauerstoff u. Stickstoff	22·93 „
Asche	12·62 „
Hygroskopisches Wasser	10·93 „

Intermediat-Analyse:

Hygroskopisches Wasser	10·93%	
Gasgiebigkeit	44·21 „	76·45
Fixer Kohlenstoff	32·24 „	
Asche	12·62 „	
Brennwert (im Kalorimeter bestimmt)	4656 Cal.	
Nutzbarer Heizeffekt (das gebildete Wasser als Dampf gerechnet)	4349 Cal.	
Heizwert der wasser- und aschenfreien Kohle	5688 „	

XVII. Kapitel.

Verkokungsapparate.

Die Apparate, welche zur Gewinnung von Koke (und Torfkohle) aus rohen Brennstoffen dienen, lassen sich in folgender Weise übersichtlich gruppieren:

A. Verkokung in Meilern.

α) die Meiler sind aus Kohlenstücken allein errichtet und mit Erde, etc. gedeckt; Quandelschacht und Zuglöcher sind in der Kohlenmasse ausgespart (Fig. 58).

β) Die Meiler besitzen einen gemauerten Quandelschacht (Fig. 59).

Digitized by Google

γ) Zur Gewinnung der Destillationsprodukte dient ein Kanal im Meilerboden, sowie ein im Quandelschacht beweglicher Kolben mit Führungsstange: Dudleys Kokemeiler.

B. In Haufen.

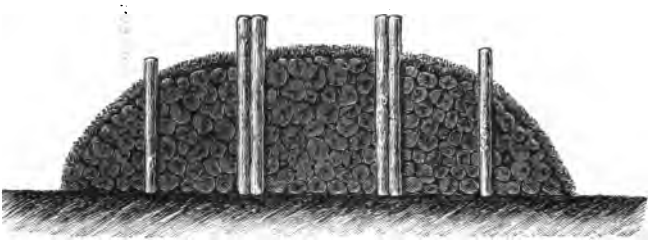


Fig. 58.

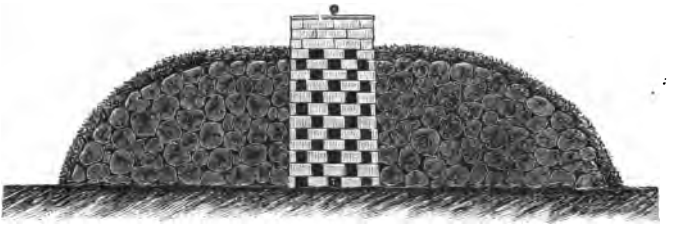
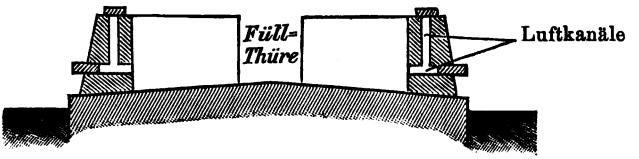


Fig. 59.

Fig. 60.



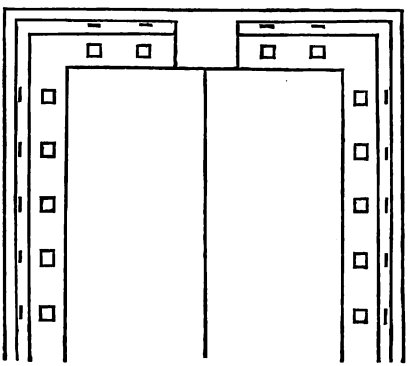


Fig. 61.

Digitized by Google

α) Dieselben sind entweder analog jenen bei der Holzverkohlung eingerichtet, oder

β) Haufen mit temporärer Brettereinfassung (ähnlich wie bei der Holzverkohlung nach Foucault); hiebei sind die Haufen:

1. rechteckig geformt oder
2. rund.

C. In geschlossenen Meilern oder in Stadeln, d. s. Haufen mit gemauerten seitlichen Begrenzungen. Sie sind gewöhnlich von rechteckigem Grundriß und haben in der Mitte beider

Fig. 64.

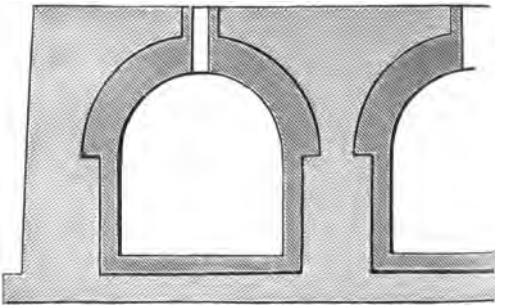
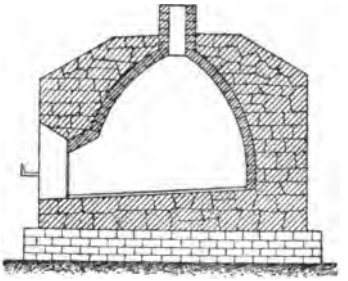


Fig. 62.



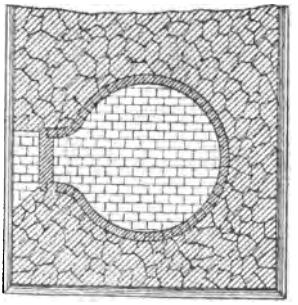


Fig. 63.

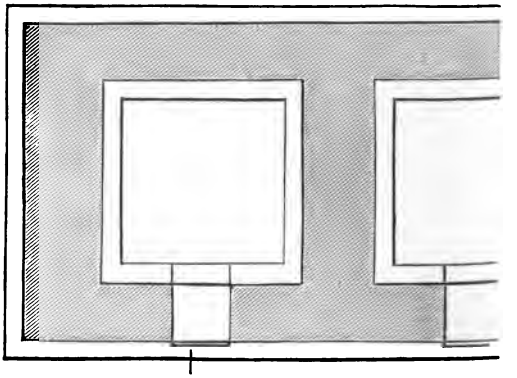


Fig. 65.

Schmalseiten Fülltüren. Überdies sind die Stadelwände von vertikalen und horizontalen Luftkanälen durchzogen, die nach Bedarf durch aufgelegte Ziegel, beziehungsweise eingesteckte Pfropfen verschlossen werden können und zur Regulierung der Verkokung dienen (Fig. 60, 61). Die (bewegliche) Decke wird durch Kokelösche gebildet. Hieher gehören die Schaumburger Kokeöfen.

Digitized by Google

D. **Verkokung in geschlossenen Öfen.**

Die hieher gehörigen Öfen können nach Balling wie folgt eingeteilt werden:

a) Öfen mit Luftzutritt ins Innere, in welchen die zur Verkokung nötige Wärme durch teilweise Verbrennung der zu verkokenden Kohle geliefert wird (Meileröfen). Hieher gehören beispielsweise die älteren Ver-

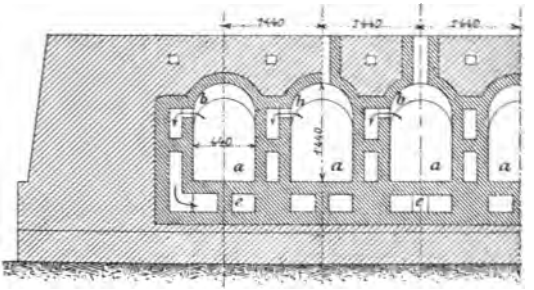


Fig. 66.

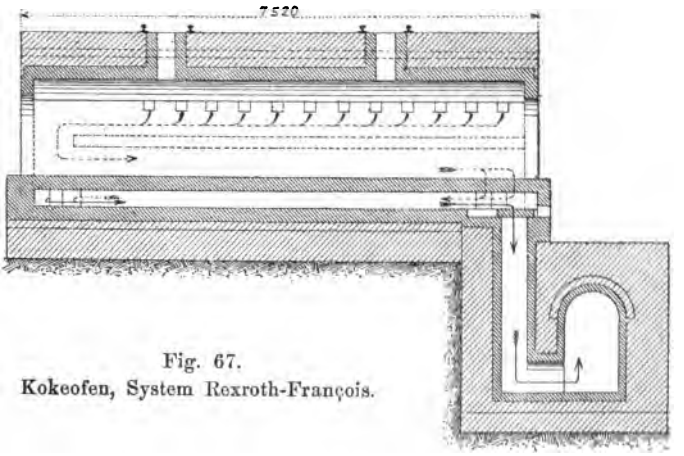


Fig. 67.
Kokeofen, System Rexroth-François.

kokungsöfen von Riesa (Fig. 62, 63) und die in Amerika und England heute noch sehr verbreiteten Bienenzellen- oder Beehiveöfen (Fig. 64, 65).

Die Gase aus solchen Öfen zeigen (nach Ebelmen) die auf pag. 251, 252 gegebene Zusammensetzung. Da dieselben noch viele brennbare Bestandteile enthalten und auch vermöge ihrer Temperatur beträchtliche Wärmemengen entführen, lag der Gedanke nahe, dieselben noch anderweitig zu Heizzwecken zu benützen. Am häufigsten geschieht dies bei den Beehiveöfen zur Heizung von Dampfkesseln,

Digitized by Google

die dann unmittelbar ober den Kokeöfen aufgestellt werden. Die weitere Verfolgung dieser Idee führte zu den:

b) Kokeöfen ohne Luftzutritt ins Innere, welche durch die bei der Verkokung entwickelten Gase geheizt werden. Die Verkokung findet in prismatisch geformten Räumen statt, nach deren Lage man unterscheidet:

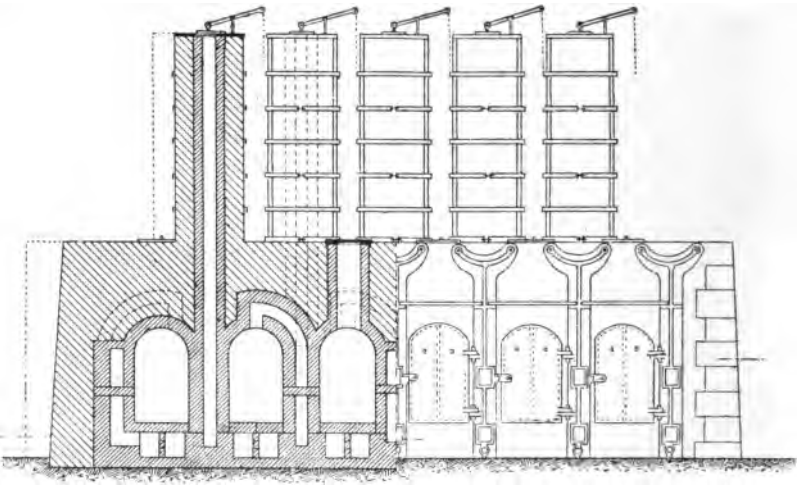


Fig. 68. Kokeofen, System Smet (Aufriß).

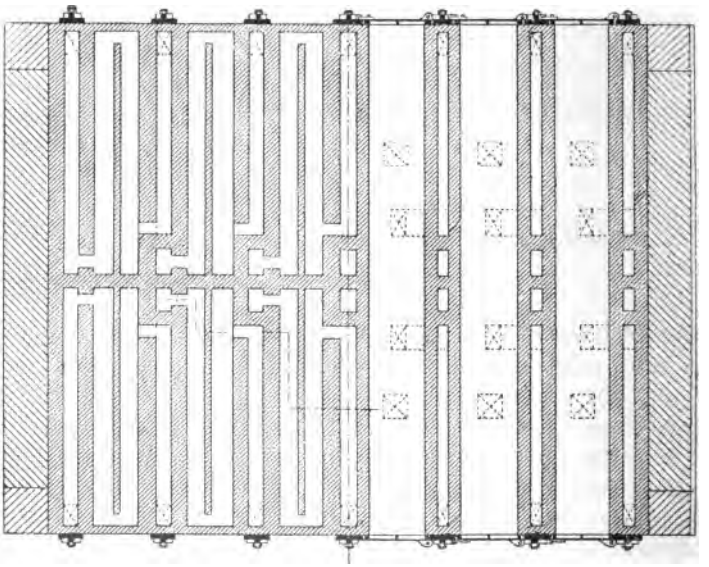


Fig. 69.
Kokeofen, System Smet (Grundriß).

Digitized by Google

α) liegende Öfen
1. ohne Kondensationsanlagen für die Gase
2. mit " " " "
β) stehende Öfen
1. ohne Kondensationsanlagen für die Gase
2. mit " " " "

γ) mit geneigter Achse (System von Powel und Dubochet) sind nur versuchsweise zur Anwendung gekommen.

Die liegenden Kokeöfen unterscheiden sich wieder nach der Führung der Heizgase. Im folgenden sollen einige der wichtigsten Beispiele derartiger Öfen angeführt werden.

Fig. 70.

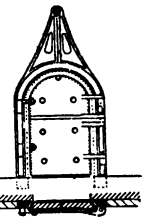


Fig. 71.

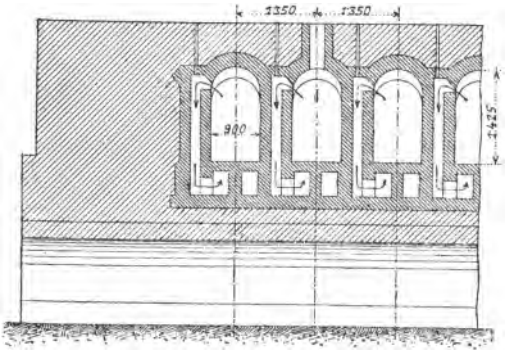


Fig. 72. Kokeofen, System François (Querschnitt).

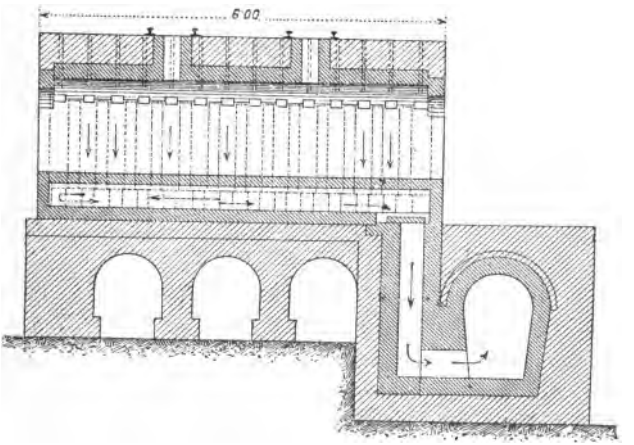


Fig. 73. Kokeofen, System François (Längsschnitt).

Digitized by Google

Kokeofen François-Rexroth (Fig. 66 Querschnitt, Fig. 67 Längsschnitt durch die Kammern).

Die Gase treten seitlich aus den Kammern, passieren dann zwei horizontale Kanäle (in den Seitenwänden), gelangen dann in zwei horizontale Bodenkanäle und schließlich in den Essenkanal.

Kokeofen, System Smet (Fig. 86 links, Querschnitt, rechts Ansicht; Fig. 69 links, Schnitt durch die Bodenkanäle, rechts, Schnitt durch die Kammern, Fig. 70, 71 Details der Türen).

Die Führung der Gase erfolgt ähnlich, wie bei den vorigen in horizontalen Kanälen neben einer Seitenwand und unter dem Boden der Kammern; die Gase treten am höchsten Punkte aus den Kammern aus.

Kokeofen System François (Fig. 72 Querschnitt, Fig. 73 Längsschnitt). Die Ableitung der Destillationsgase erfolgt wie bei François-Rexroth seitlich; die Gase strömen neben der Kammerwand in vertikalen Kanälen nach abwärts, unter dem Kammerboden aber in horizontalen Kanälen zur Esse.

Ganz ähnlich sind die Kokeöfensysteme von Coppée (Fig. 74, 75, 76, 77, 78) und Dr. Otto. Sie unterscheiden sich von den vorigen hauptsächlich durch größere Höhe und Länge, aber kleinere Breite der Kammern, wodurch eine Vergrößerung der Heizfläche erzielt wird.

Stehende Kokeöfen ohne Kondensationsanlagen (System Appolt, 1854) gehören zu den ältesten Kokeöfen.

Sie zeichnen sich durch außergewöhnlich große Heizfläche auf und wurden daher seinerzeit sehr geschätzt. Sie sind jedoch sowohl in der Anlage als in der Erhaltung weit kostspieliger als die liegenden Kokeöfen und daher so selten geworden, daß sie fast nur mehr historisches Interesse beanspruchen, weshalb sie hier übergangen werden können.

Wie aus dem Schema der trockenen Destillation der Steinkohlen hervorgeht, fallen hiebei neben Koke noch eine Reihe von Nebenprodukten, wie Teer, Gaswasser, etc., welche wegen ihres Gehaltes an wertvollen Stoffen (Ammoniak, Benzol, etc.) in vielen Fällen ihre Gewinnung lohnend erscheinen lassen, obwohl hiebei Wärme verloren geht, indem einerseits die Gase zum Zwecke der Kondensation eine Abkühlung erfahren müssen, anderseits ihr Heizwert um jenen der Kondensationsprodukte verringert wird.

Da die Gewinnung von Nebenprodukten aus Kokereien von Jahr zu Jahr an Ausdehnung gewinnt, muß hier wenigstens an einem Beispiele gezeigt werden, welche Veränderungen die Konstruktion der Kokeöfen hiedurch erleidet. Wir wollen hiezu den Unterfeuerungsofen von Dr. Otto wählen (Fig. 79, 80, 81).

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

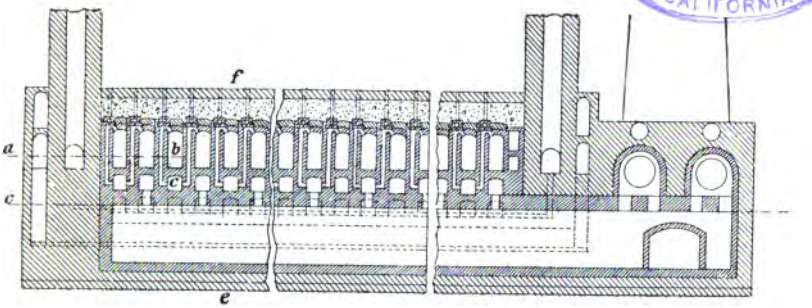


Fig. 74.

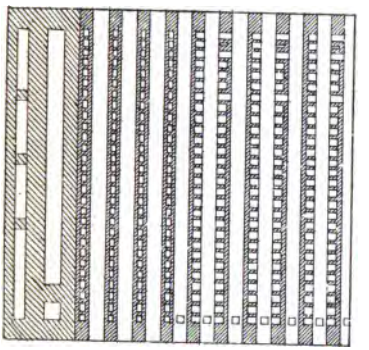


Fig. 75.

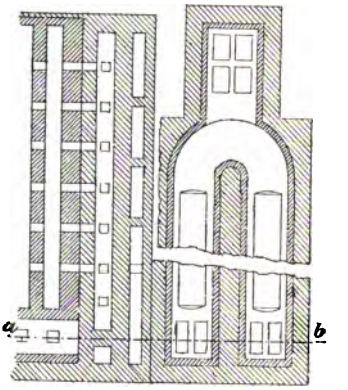


Fig. 76.

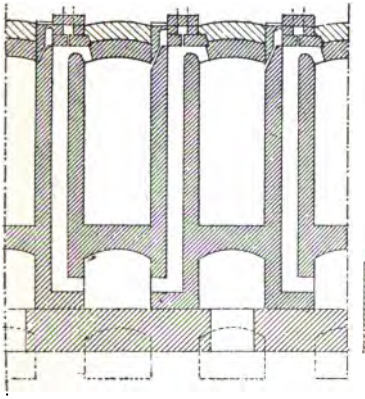


Fig. 77.

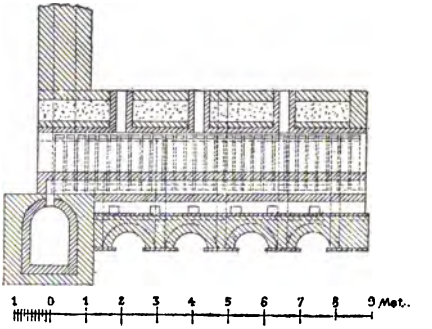


Fig. 78.

Kokeofen von Coppée.

Digitized by Google

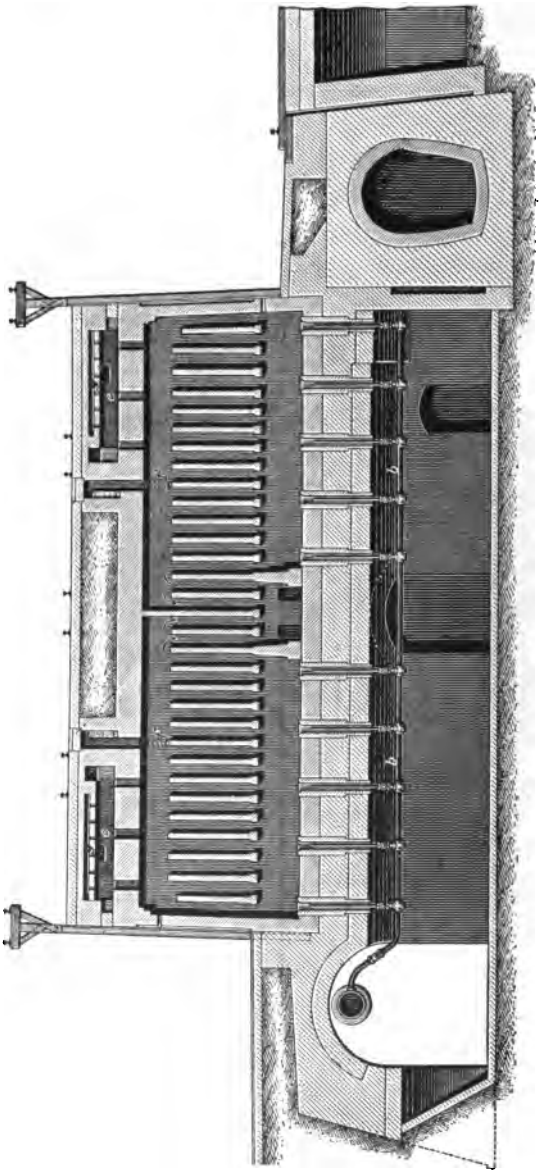


Fig. 79.

Die Destillationsgase strömen durch zwei am höchsten Punkte jeder Kammer angebrachte (mit Ventilen versehene) Steigröhren in die Vorlagen a, die quer über die ganze Ofenbatterie liegen und

Digitized by Google

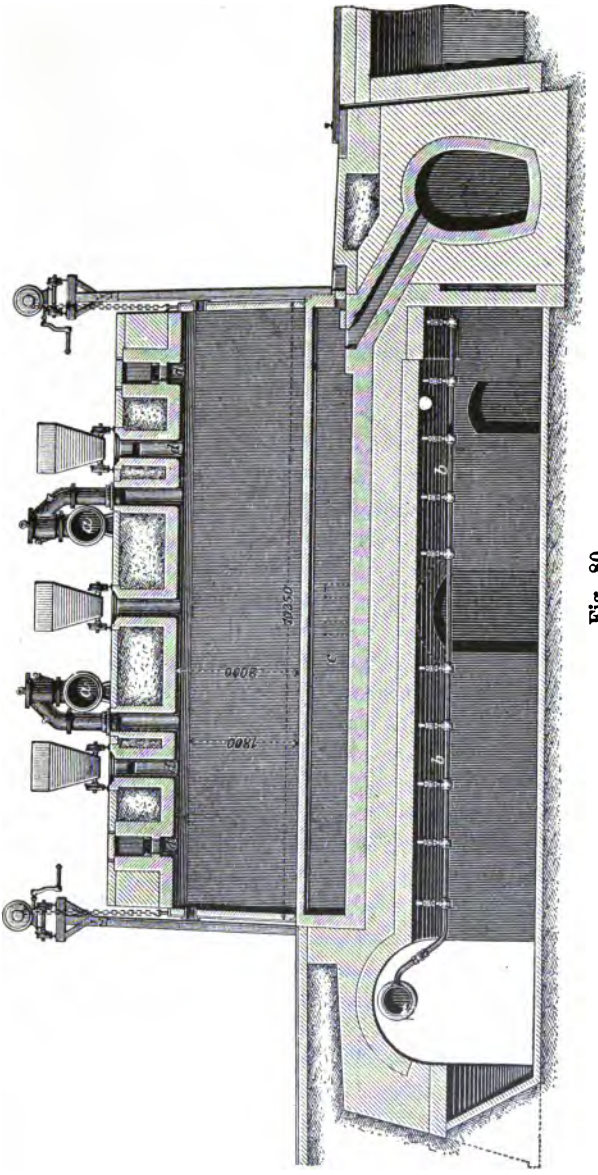


Fig. 80.

Fig. 81.

Digitized by Google

ähnlich der Hydraulik bei der Leuchtgasfabrikation eingerichtet sind. In diesen kondensiert sich schon ein Teil des Teeres. Von hier gelangen die Gase in die Kondensations- und Reinigungsvorrichtungen, die wir hier übergehen, und werden endlich durch ein unter dem Ofenhorizonte liegendes Gasleitungsrohr wieder zu dem Ofen zurückgeführt. Von hier gelangen sie durch je ein zwischen zwei Öfen (bezw. Kammern) verlaufendes Gasverteilungsrohr b zu (mit Regulierhähnen versehenen) Brennern, welche in die mit Querwänden versehenen Verbrennungskammern münden. Die Verbrennungsluft tritt rund um jeden Brenner ein. Die Verbrennungsgase ziehen im mittleren Teile der Verbrennungskammer nach abwärts, treten durch Schlitze in den unter jeder Verkokungskammer liegenden Rauchkanal und von hier (nach abwärts) in den Essenkanal.

Bei neueren Kokeöfen wird die Verbrennungsluft vor dem Eintritte in den Ofen in Regeneratoren (siehe später) vorgewärmt.

Die in einem der erwähnten Apparate enthaltene Koke wird noch rotglühend „ausgezogen“ und — um ihre Verbrennung an der Luft zu verhüten — mit Wasser abgelöscht.

Zu den oben erwähnten, für die Verkokung von Steinkohlen dienenden Apparaten, treten bei der Torfverkohlung noch:

E. Öfen mit alleiniger Wärmezufuhr von außen, und zwar erfolgt die Erwärmung:

a) mittels eigener Feuerungen (Retortenöfen von Crony sur l'Ourqu bei Meaux, der Lottmann'sche Ofen, etc.);
b) mit überhitztem Wasserdampf (Ofen von Vignoles);
c) durch Feuergase, wie bei den Öfen von Crane, die zur Feuerung mit Torf, Steinkohlen, Koke oder mit Gasfeuerung eingerichtet sind.

Anhangsweise möge noch die Braunkohlenverkokung (Braunkohlenschweelerei) erwähnt werden, die bisher hauptsächlich in den sächsich-thüringischen Ländern, wo sich paraffinreiche Kohlen finden, betrieben wurde. Man bedient sich hiebei fast ausschließlich des Rolle'schen Tellerofens. Es ist dies ein stehender Zylinder mit tellerförmigen Einsätzen. Das zu schweelende Material fällt in dem engen Zwischenraume zwischen der stark erhitzten Zylinderwand und dem Tellerrande sukzessive herab, während die Destillationsprodukte in den Hohlraum gelangen, den die Teller einschließen, und von dort abgesaugt werden. Von Zeit zu Zeit wird die gebildete Koke (Grude) aus dem unteren Teile der Zylinder entleert. Die Arbeit ist eine kontinuierliche, erfordert aber — da die bei der Schweelung entwickelten Gase zur Heizung nicht hinreichen — die Anwendung beträchtlicher Mengen fremden Brenn-

Digitized by Google

stoffes. Die Betriebsergebnisse sind je nach der verwendeten Kohlensorte verschieden, doch können die folgenden Angaben als Durchschnittswerte gelten.

Ein Rolle'scher Tellerofen

schweelt in 24 Stunden	2500 *kg* Braunkohle
bei einem Kohlenverbrauch von	25—30%
Temperatur des Apparats	800—900° C
Ausbeute an:	
Teer	10%
Wasser	50 „
Grude	32 „
Spezifisches Gewicht des Teeres bei 35° C	0·82—0·95

Übungsthemen:

Untersuchung verschiedener künstlicher fester Brennstoffe; Elementaranalyse, Brennwert, Aschen-, Schwefel- und Phosphorbestimmung, Aschenanalyse; Bestimmung von spezifischem Gewichte Festigkeit und Porosität.

Ausbringen bei der trockenen Destillation an verkohltem Brennstoff, Gas, Teer und Teerwasser, sowie an Ammoniak, Essigsäure, etc. Hiebei ist der Einfluß der Destillationstemperatur, langsamer oder rascher Erhitzung, von Beimengungen, etc. zu studieren.

XVIII. Kapitel.

Flüssige Brennstoffe.

Hieher gehören Petroleum, Teer von der trockenen Destillation von Steinkohle und Holz, Schieferöl, und für gewisse Zwecke der Wärmeentwicklung im kleinen Maßstabe vegetabilische Öle, Alkohol, Terpentin, Benzin, etc.

Die flüssigen Brennstoffe bieten den großen Vorteil ohne Rückstand zu verbrennen. Ein derartiger Rückstand — wie er bei festen Brennstoffen auftritt — kann die Roste verlegen und so den Luftzutritt ungleichmäßig gestalten und hindert die in der Asche eingeschlossene Kohle an der Verbrennung.

Ihre Verwendung bietet jedoch eine ernste Schwierigkeit, welche die Anwendung gut konstruierter und sorgfältig erprobter Brenner nötig macht. Es ist die Schwierigkeit sie so fein zu verteilen, daß sie verbrennen, ohne daß Kohlenstoff abgeschieden wird,

Digitized by Google

wodurch die Leitungsröhren verstopft und das Nachfließen des Brennstoffes auch gänzlich unterbrochen werden könnte.

Einer allgemeineren Verwendung flüssiger Brennstoffe steht jedoch besonders ihr hoher Verkaufspreis entgegen. Der Preis des Petroleums ist wegen seiner allgemeinen Verwendung als Beleuchtungsmaterial, jener des Teeres, wegen der aus demselben gewinnbaren Produkte (Benzin, Anthracen, Naphthalin) zu hoch, um in größerem Maßstabe als Brennstoff benützt werden zu können. Es kommen also hier eigentlich nur gewisse Rückstände der trockenen Destillation von bituminösen Schiefern, von Teer und Petroleum in Betracht, die unter dem Namen „Schweröle" bekannt sind. Freilich ist auch der Verkaufspreis dieser Produkte etwa viermal so groß, als jener von Steinkohlen, doch können sie zur Erzeugung hoher Temperaturen in kleinen Apparaten trotzdem ökonomischer sein als Steinkohle.

In letzterer Zeit sind Versuche gemacht worden, Spiritus als Brennmaterial einer allgemeineren Verwendung zuzuführen, was wohl nur dann möglich scheint, wenn die bestehenden fiskalischen Schwierigkeiten überwunden sein werden.

Es ist hier nicht am Platze, auf die Technologie der verschiedenen als flüssige Brennstoffe benützten oder benützbaren Stoffe näher einzugehen, weshalb wir uns darauf beschränken, die wichtigsten für diese Verwendung maßgebenden Daten zusammenzustellen.

Art des Brennstoffes	Zusammensetzung in %				Brennwert in Cal.
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche	
Rohpetroleum aus Amerika	83·0	14·0	3·0	—	11100
Rohpetroleum vom Kaukasus	85·0	11·5	3·5	—	10300
raffiniert. Petroleum aus Amerika	85·5	14·2	0·3	—	11046
Steinkohlenteer	90·0	5·0	5·0	—	8900
Schweröl aus amerikan. Petroleum	87·0	13·0	—	—	10900
Schweröl aus Petroleum von Baku	86·7	13·0	—	0 3	10805
Petroleumgeist a. Amerika	80·6	15·1	4·3	—	11086
Schieferöl	—	—	—	—	8830
Teeröl	—	—	—	—	8830
Rapsöl	77·2	11·7	11·1	—	9620

Digitized by Google

Der Sauerstoff des Petroleums stammt von gelöstem Wasser, jener des Steinkohlenteeres teils gleichfalls aus Wasser, teils ist er ähnlich, wie im Phenol, gebunden vorhanden.

Ferner mögen noch folgende Bestimmungen von Verbrennungswärmen angeführt werden:

Brennstoff	Verbrannt zu	Brennwert in Cal. pro 1 *kg*	Brennwert in Cal. pro 1 Mol.	Beobachter
Benzol (flüssig)	CO^2 und H_2O flüssig	9997	779800	F. Stohmann
Hexan (flüssig)	„ „ „ „	11525	991200	„ „
„ („)	„ „ „ Dampf	10636	914800	„ „
Heptan („)	„ „ „ flüssig	11375	1137500	„ „
Alkohol („)	„ „ „ „	7054	324500	Berthelot
„ („)	„ „ „ „	7184	330500	Favre u. Silbermann
Glyzerin („)	„ „ „ „	4316	397100	F. Stohmann
Butter	„ „ „ „	9231	—	„ „
Tierfett (Mittel)	„ „ „ „	9500	—	„ „

Der Rückstand von der ersten Destillation des Rohpetroleums findet in Rußland unter dem Namen Masut (tartarisch) oder Astatki (russisch) ausgedehnte Anwendung als Brennstoff. Es entwickelt bei 150° C brennbare Gase, wird bei etwa 215° entzündbar, bei 300° C selbstentzündbar, und hat das spezifische Gewicht 0·91. Sein Brennwert beträgt 11000 Cal. In der Praxis können 62 *kg* Masut 100 *kg* Steinkohlen ersetzen und sein Heizwert überschreitet den der Steinkohle um 72·5%. 1 *kg* Masut erfordert zur vollständigen Verbrennung 1000 Liter Luft.

Zum weiteren Vergleich können die folgenden Angaben von Wright, die sich auf 1 Pfund englisch = 0·45 *kg* beziehen, dienen, die natürlich von der Art der Feuerung abhängen:

	Berechnete Verdampfung, engl. Pfund	Gefundene Verdampfung, engl. Pfund	Ausgenützte Wärme,%
Nottingham-Kannelkohle . . .	12·27	8·78	71·56
Gaskohle	14·24	10·01	70·30
Kannelkohle	12·23	9·91	81·03
Gaskohlenkoke	13·83	11·15	80·62
Teer	15·06	12·71	84·40
Kreosot	16·78	13·35	79·56

Digitized by Google

XIX. Kapitel.

Gasförmige Brennstoffe.

Die gasförmigen Brennstoffe bieten ebenso, wie die flüssigen, den Vorteil rückstandsloser Verbrennung und leichter, regulierbarer Zuführung in den Verbrennungsraum. Überdies läßt sich die Flammenlänge innerhalb gewisser Grenzen beliebig variieren und außerdem gelingt im allgemeinen ihre vollständige Verbrennung mit einem weit kleineren Luftüberschusse, als jene fester und flüssiger Brennstoffe. Sie liefern daher eine höhere Verbrennungstemperatur und eine kleinere Menge von Rauchgasen, wie andere Brennstoffe gleicher Zusammensetzung, wodurch eine bessere Ausnützung der bei der Verbrennung entwickelten Wärmeenergie ermöglicht wird. Schließlich kann man bei gasförmigen Brennstoffen nicht allein die Verbrennungsluft, sondern auch die Heizgase erwärmen.

Solche gasförmige Brennstoffe (Naturgas) finden sich an manchen Orten der Erde in der Natur, wo sie Bohrlöchern entströmen. Das ist namentlich in Nordamerika der Fall, wo sie auch tatsächlich industrielle Verwertung finden und manchmal auf ziemlich weite Entfernung fortgeleitet werden.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des pennsylvanischen Naturgases ist (nach E. Muck) folgende:

Methan, CH_4	67 %
Wasserstoff, H_2 . . .	22 %
Stickstoff, N_2 . . .	3 %
Äthan, C_2H_6	5 %
Äthylen, C_2H_4 . . .	1 %
Kohlensäure, CO_2 . .	0·6%
Kohlenoxyd, CO . .	0·6%

Da derartige natürliche Gase doch nur ziemlich selten und lokal zur Verfügung stehen, war man bestrebt, ähnliche Gase künstlich herzustellen, wozu sich folgende Wege darbieten:

1. Die trockene Destillation kohlenstoffhaltiger Körper, wie Steinkohlen, Braunkohlen, Torf, Holz, Fett, etc., wodurch man die sogenannten Destillationsgase erhält, die noch bekannter sind unter den Namen Leuchtgas. Je nach dem Materiale, dessen trockener Destillation sie ihren Ursprung verdanken, bezeichnet man sie auch als Steinkohlengas, Torfgas, Holzgas, Fettgas, Ölgas, u. s. w. Sie werden in dem der Beleuchtung gewidmeten Teile dieses Buches eingehender besprochen werden.

Digitized by Google

2. Die unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, wobei das gewöhnliche Generatorgas entsteht, das auch Luftgas genannt wird.*)

3. Die Zerlegung von Wasserdampf mit glühender Kohle, oder — wenn man will — die Verbrennung von Kohle mittels Wasserdampf, welche das Wassergas liefert.

In besonderen Fällen kommen noch andere Darstellungsarten von Heizgasen zur Anwendung, wie

4. die unvollständige Verbrennung von Kohle durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und von Oxyden, die hiebei reduziert werden. Dieser Prozeß verläuft in Schachtöfen, namentlich aber in Eisenhochöfen, aus deren Gicht ein relativ stickstoffarmes aber kohlenoxydreiches Heizgas entweicht, das deshalb Gichtgas genannt wird, und einen hohen Brennwert besitzt. Ist das Sauerstoff abgebende Oxyd Wasser, so erhält man das Misch-**) oder Dowsongas.***)

5. Um sehr hohe Temperaturen, beziehungsweise große Leuchtkraft zu erzielen, bedient man sich auch manchmal eines sehr kohlenstoffreichen Gases, des Acetylens, C_2H_2, das durch Zersetzung von Calciumkarbid mit Wasser erhalten wird:

$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + C_2H_2.$$

Da es hauptsächlich zu Beleuchtungszwecken dient, werden wir es gelegentlich der Behandlung der Leuchttechnik näher besprechen.

Wir gelangen somit zu folgendem Schema für die

Darstellung von Heizgasen

1. durch trockene Destillation (Destillationsgase).	von Steinkohle	Steinkohlen Leuchtgas
	„ Torf	Torfgas
	„ Holz	Holzgas
	„ Fett	Fettgas
	„ Petroleumrückständen, u. s. w.	Ölgas

*) In der Beleuchtungstechnik versteht man jedoch unter Luftgas karburierte Luft.

**) Die Beleuchtungtechnik versteht hingegen unter Mischgas ein Gemenge von Wassergas und Leuchtgas.

***) Ist dieses Oxyd Kohlensäure, so erhält man regenerierte Verbrennungsgase, z. B. regeneriertes Gichtgas, die allerdings kaum praktische Bedeutung haben.

Digitized by Google

2. durch unvollständige Verbrennung von Kohle.
   - *a*) mit Luft allein . . . Generator- oder Luftgas
   - *b*) „ Luft u. Metalloxyden, namentlich Fe_2O_3 im Hochofen. . . Gichtgas
   - *c*) „ Luft- und Wasserdampf . . . . . Misch- oder Dowsongas
   - *d*) „ Luft u. Kohlensäure regenerierte Verbrennungsgase

3. durch Zerlegung von Karbiden; in der Praxis durch Zerlegung von Calciumkarbid mit Wasser Acetylen.

Sehen wir von den industriell noch wenig oder doch nur lokal benützten Gichtgasen und dem Acetylen einstweilen ab, so haben wir als die wichtigsten Industriegase folgende zu erwähnen:

I. Destillationsgase, durch trockene Destillation kohlenstoffhaltiger Körper gewonnen. Technisch kann man dieselben einteilen in:

a) Leuchtgas, speziell zu Beleuchtungszwecken in Retorten gewonnen. Je nach der Art der Rohstoffe, welche der trockenen Destillation unterworfen werden, unterscheidet man, wie schon erwähnt, Steinkohlen-, Holz-, Torf-, Fett-, Ölgas, u. s. w. — Neben seiner Verwendung zu Leuchtzwecken findet es — und zwar in von Jahr zu Jahr steigendem Maße — Anwendung zur Heizung und zum Betriebe von Gasmotoren.

Als Beispiel möge die Zusammensetzung des Pariser Leuchtgases angeführt werden, das mit den übrigen französischen Leuchtgassorten nahezu gleich zusammengesetzt ist, weil in Frankreich alle Leuchtgassorten gleiches Leuchtvermögen besitzen müssen.

Gewicht von	1 m^3	=	0·523 *kg*
Heizwert „	1 m^3	=	5600 Cal.
Gewicht „	22·42 *l*	=	2 *g*
Heizwert „	2 *g*	=	125 Cal.

Gewichtsprozentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	43·2%
Wasserstoff	21·3%
Sauerstoff und Stickstoff. . . .	25·5%

Volumprozentische Zusammensetzung:

Digitized by Google

H_2	51 %
CH_4	33 %
CO	8·8%
CO_2	1·8%
$O_2 + N_2$	1 %
$C_6 H_6$	1·1%
absorbierbare $C_n H_{2n}$	3·3%
	100·0%

b) Destillationsgase, die bei der Gewinnung verkohlter Brennstoffe als Nebenprodukte auftreten. Es sind dies in erster Linie die Kokeofengase, ferner, wenn auch in ziemlich unbedeutender Menge, die Meilergase, etc., die schon früher besprochen wurden.

II. Das Generator- oder Luftgas ist strenge genommen nur dann als solches zu bezeichnen, wenn zu seiner Erzeugung Kohlenstoff (Holzkohle oder Koke) verwendet wurde; also eine Kohle, die weder Wasserstoff noch Sauerstoff in organischer Verbindung enthält, und wenn die zur unvollständigen Verbrennung dieses Kohlenstoffes dienende Luft*) völlig trocken war. In der Praxis versteht man darunter jedoch jedes Gas, das entsteht, wenn man in geeigneten Apparaten (Gasgeneratoren oder einfach Generatoren genannt) Luft allein**) durch eine genügend hohe Schicht glühender Kohlen strömen läßt. Da nun die Luft nie ganz trocken ist, haben wir es in der Praxis stets mit einem Gemenge von Luft- und Wassergas zu tun, wozu sich — wenn zur Füllung des Generators rohe, also unverkohlte Brennstoffe benützt werden (was gewöhnlich der Fall ist) — auch noch Destillationsgase gesellen.

III. Wassergas endlich wird meist zu Leuchtzwecken, in neuerer Zeit aber auch hin und wieder zu Heizzwecken (namentlich zum Schweißen) verwendet. Daneben kommt noch, und zwar recht häufig

IV. das sogenannte Misch- oder Halbwassergas***) für Heizzwecke in Betracht. Es wird erhalten, indem man durch die Kohlenschicht im Generator gleichzeitig Luft und Wasserdampf treten läßt.

Schließlich werden wir noch — wenigstens anhangsweise — V. das Gichtgas und

VI. die regenerierten Verbrennungsgase zu besprechen haben.

*) Primärluft genannt.

**) Also ohne künstlich Wasserdampf einzublasen.

***) Letzterer Ausdruck ist in der Beleuchtungstechnik üblich.

Digitized by Google

XX. Kapitel.

Generator- oder Luftgas.

Läßt man durch eine Schicht von reinem Kohlenstoff (in der Praxis also Holzkohle oder Koke) Luft in beschränktem Maße strömen, so tritt unvollständige Verbrennung ein, d. h. es bildet sich durch Einwirkung des Sauerstoffes auf die glühende Kohle Kohlenoxyd:

$$C + \tfrac{1}{2}(O_2) = CO.$$

Gehen wir von der sehr nahe richtigen Annahme aus, daß die Luft auf ein Mol Sauerstoff vier Mole Stickstoff enthalte, so können wir die Reaktionsgleichung schreiben.

$$C + \tfrac{1}{2}(O_2) + 2\,N_2 = CO + 2\,N_2.$$

Wir erhalten somit — der obigen Reaktionsgleichung entsprechend — ein Gas, das theoretisch auf ein Mol CO zwei Mole N_2 enthält, dessen Zusammensetzung mithin sein müßte:

Kohlenoxyd	33·3 Volumprozent
Stickstoff	66·7 „

Dieses Gas müßte daher pro 22·42 Liter

bei seiner Verbrennung bei konstantem Volum $0{\cdot}333 \times 67{\cdot}9 = 22{\cdot}61$ Cal.
„ „ „ „ „ Drucke aber $22{\cdot}61 + 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}54 =$
$= 22{\cdot}88$ Cal.

liefern. Somit betrüge sein Heizwert (bei konstantem Drucke) pro

$$1\ m^3 \ldots \frac{22{\cdot}88 \times 1000}{22{\cdot}42} = 1020{\cdot}5 \text{ Kalorieen.}$$

Der Heizwert für 1 g des Gases ergibt sich einfach in folgender Weise: Nach der Reaktionsgleichung enthält das Gas pro 1 Grammatom Kohlenstoff:

$$\left.\begin{array}{l} 12\ g \text{ Kohlenstoff} \\ 16\ g \text{ Sauerstoff} \end{array}\right\} 28\ g \text{ Kohlenoxyd}$$
$$4 \times 14 = 56\ g \text{ Stickstoff}$$
$$\text{Summe} = 84\ g$$

Da nun 84 g des Gases drei Mole $(CO + 2\,N_2)$ enthalten, entsprechen 22·42 Liter desselben (bei 0° C und 760 *mm* Barometerstand gemessen) $\frac{84}{3} = 28\ g$, und 1 Gramm des Gases entwickelt somit: $\frac{22{\cdot}88}{28} = 817$ Kalorieen.

Digitized by Google

Die eben besprochene Reaktion tritt aber nur bei sehr hohen Reaktionstemperaturen allein ein. Bei niederen Temperaturen erscheint neben derselben eine zweite Reaktion, und zwar in um so hervortretenderem Maße, je niederer die Reaktionstemperatur sinkt, nämlich die Reaktion:

$$C + O_2 = CO_2$$

oder wenn wir ebenso wie früher Luft statt Sauerstoff einwirken lassen:

$$C + O_2 + 4\,N_2 = CO_2 + 4\,N_2$$

Für jede Temperatur (und jeden Druck) existiert zwischen diesen beiden Reaktionen ein bestimmtes Gleichgewichtsverhältnis, das wir nun studieren wollen. Ziehen wir die beiden Gleichungen

$$C + O_2 = CO_2$$

und

$$2\,C + O_2 = 2\,CO$$

voneinander ab, so erhalten wir die Gleichung

$$2\,CO = CO_2 + C,$$

welche eine Reaktion darstellt, die tatsächlich bei nicht zu hohen Temperaturen eintritt und das Verhältnis bestimmt, in welchem die beiden ersten Reaktionen nebeneinander auftreten. Die Reaktion

$$2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

ist nämlich umkehrbar, d. h. während reines Kohlenoxydgas innerhalb gewisser Temperaturgrenzen in Kohlensäure und Kohlenstoff zerfällt, verbrennt reine Kohlensäure, indem sie selbst zu Kohlenoxyd reduziert wird, unter den gleichen Umständen festen Kohlenstoff zu Kohlenoxyd. Es wird sich somit ein Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenstoff herstellen müssen, das von der Temperatur und der Konzentration, also vom Gasdrucke abhängt.

Da aus zwei Volumen CO nur ein Volum CO_2 entsteht, die Reaktion sich also im Sinne unserer von links nach rechts gelesenen Gleichung unter Volumverringerung vollzieht, wird eine Drucksteigerung die Bildung von CO_2, eine Druckabnahme aber die Bildung von CO begünstigen. Wenn wir also im Generator ein möglichst CO reiches Gas erzeugen wollen, so werden wir den Wind (die Primärluft) nicht unter zu hohem Drucke einwirken lassen dürfen.

Um den Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht zu ermitteln, müssen wir die Wärmetönung der Reaktion kennen. Wir erhalten dieselbe (für 18° C) in folgender Weise:

Digitized by Google

$$C + O_2 = CO_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 94310 \text{ Cal.},$$
$$2\,(C + O) = 2\,CO \quad \ldots \quad 2 \times 26700 = 53400 \quad \text{„}$$
$$2\,CO = CO_2 + C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 40910 \text{ Cal.}$$

d. h. der Zerfall des Kohlenoxydes in CO_2 und C erfolgt unter Wärmeentwicklung. Es wird somit eine Temperatursteigerung die Bildung, eine Temperaturabnahme aber den Zerfall

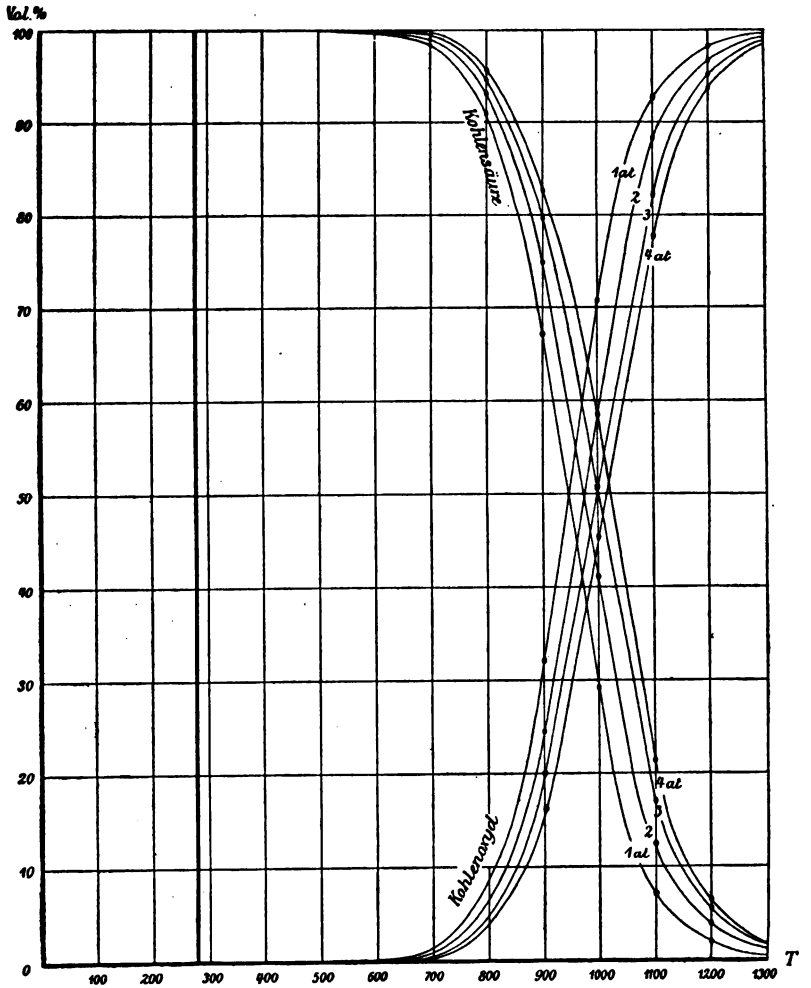


Fig. 82.

Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus reinem Sauerstoff.

Digitized by Google

von Kohlenoxyd begünstigen. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß wir um so besseres, d. h. an CO reiches Gas erhalten werden, je höher die Temperatur des Generators ist.

Alle diese Betrachtungen beziehen sich auf den Gleichgewichtszustand. Ob dieser in der Praxis tatsächlich erreicht wird oder nicht ist freilich von verschiedenen Umständen (wie Schütthöhe der Kohlen, Porosität derselben, Windgeschwindigkeit, etc.) abhängig. Jedenfalls aber ist es nicht allein für die Theorie des Generators, sondern auch für die Praxis wichtig, dieses Gleichgewicht für die verschiedensten Verhältnisse zu kennen, da man nur durch einen Vergleich der praktisch erreichten Resultate mit dem entsprechenden theoretischen Gleichgewichtszustande einen Maßstab für die Beurteilung des Generatorgases erhält.

Es würde uns hier zu weit führen, auf die Art, wie man zu dieser Kenntnis gelangt, näher einzugehen, da selbe a. a. O.*) ausführlich besprochen wurde. Wir gelangen so zu folgenden Angaben über die ideale Zusammensetzung des Generatorgases bei verschiedenen Temperaturen und Drucken:

A. Ideale Zusammensetzung des mit reinem Sauerstoff erzeugten Generatorgases:

Windpressung		1 at		2 at		3 at		4 at	
Volumprozentische Zusammensetzung bei einer Temperatur von		CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2
227° C	500° abs.	0·004	99·996	0·0028	99·9972	0·0023	99·9977	0·002	99·998
327° „	600° „	0·123	99·877	0·087	99·913	0·0711	99·9289	0·061	99·939
427° „	700° „	1·427	98·573	1·011	98·989	0·826	99·174	0·716	99·284
527° „	800° „	8·794	91·206	6·303	93·697	5·177	94·823	4·499	95·591
627° „	900° „	32·542	67·458	24·809	79·191	20·408	79·592	17·945	82·055
727° „	1000° „	70·35	29·65	58·705	42·295	51·788	48·212	47·017	52·983
827° „	1100° „	92·75	7·25	87·198	12·802	82·72	17·28	78·987	21·013
927° „	1200° „	98·445	1·555	97·00	3·00	95·65	4·35	94·315	5·685
1027° „	1300° „	99·50	0·50	99·00	1·00	98·97	1·03	98·67	1·33

Fig. 82 gibt den Inhalt dieser Tabelle im Diagramme.

*) Jüptner: Lehrb. d. phys. Chemie II, 2, pag. 168 und noch ausführlicher in Jüptner „Beiträge zur Theorie des Generator- und des Wassergases". (Ahrens: Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorlesungen, 1904, 9, Heft 11 u. 12.)

Digitized by Google

B. Ideale Zusammensetzung des mit trockener atmosphärischer Luft erzeugten Generatorgases.

Vergasungs-Temperatur		Partialdruck von $CO+CO_2$ in at.	Volumprozentische Zusammensetzung		
t° C	T° abs.		CO_2	CO	N_2
Windpressung = 1 at.					
227°	500°	0·21	21·00	—	79·00
327°	600°	0·21	21·00	—	79·00
427°	700°	0·2145	20·31	1·14	78·55
527°	800°	0·24	16·40	7·60	76·00
627°	900°	0·29	8·75	20·25	71·00
727°	1000°	0·334	2·14	31·26	66·60
827°	1100°	0·344	0·47	33·93	65·60
927°	1200°	0·346	0·14	34·46	65·40
1027°	1300°	0·3465	0·01	34·65	65·35
Windpressung = 2 at.					
227°	500°	0·42	21·00	—	79·00
327°	600°	0·42	21·00	—	79·00
427°	700°	0·428	20·39	1·01	78·60
527°	800°	0·466	17·48	5·82	76·70
627°	900°	0·555	10·66	17·09	72·25
727°	1000°	0·6535	3·12	29·56	67·32
827°	1100°	0·6865	0·59	33·74	65·67
927°	1200°	0·692	0·16	34·44	65·40
1027°	1300°	0·693	0·09	34·56	65·35
Windpressung = 3 at.					
227°	500°	0·63	21·00	—	79·00
327°	600°	0·63	21·00	—	79·00
427°	700°	0·6395	20·51	0·81	78·68
527°	800°	0·686	18·14	4·76	77·10
627°	900°	0·8075	11·94	14·98	73·08
727°	1000°	0·957	4·31	27·59	68·10
827°	1100°	1·025	0·83	33·37	65·80
927°	1200°	1·0365	0·21	34·34	65·45
1027°	1300°	1·04	0·10	34·56	65·34

Digitized by Google

Vergasungs-Temperatur		Partialdruck von $CO+CO_2$ in at.	Volumprozentische Zusammensetzung		
t° T	T° abs.		CO_2	CO	CO_2
Windpressung = 4 at.					
227°	500°	0·84	21·00	—	79·00
327°	600°	0·84	21·00	—	79·00
427°	700°	0·851	20·59	0·71	78·70
527°	800°	0·905	18·52	4·11	77·37
627°	900°	1·056	12·73	13·67	73·60
727°	1000°	1·258	5·00	26·46	68·55
827°	1100°	1·359	1·13	32·85	66·02
927°	1200°	1·381	0·28	34·25	65·47
1027°	1300°	1·385	0·13	34·50	65·37

Die Daten der vorstehenden Tabelle sind noch übersichtlicher aus der graphischen Darstellung in Fig. 83 erkennbar.

Da wahrscheinlich in Zukunft 50%iger Sauerstoff (mit 50% Stickstoff) beim Generatorenbetriebe in Berücksichtigung zu ziehen sein wird, wollen wir auch noch für diesen Fall die ideale Zusammensetzung des Gases anführen:

C. Ideale Zusammensetzung des mit 50%igem Sauerstoff erzeugten Generatorgases.

Vergasungs-Temperatur		Partialdruck von $CO+CO_2$ in at.	Volumprozentische Zusammensetzung		
t° C	T° abs.		CO_2	CO	N_2
Windpressung = 1 at.					
227°	500°	0·50	50·00	—	50·00
327°	600°	0·50	50·00	—	50·00
427°	700°	0·502	49·40	0·80	49·80
527°	800°	0·522	43·40	8·80	47·80
627°	900°	0·568	29·60	27·20	43·20
727°	1000°	0·633	10·10	53·20	36·70
827°	1100°	0·66	2·00	64·00	34·00
927°	1200°	0·663	1·10	65·20	33·70
1027°	1300°	0·6655	0·35	66·20	33·45

Digitized by Google

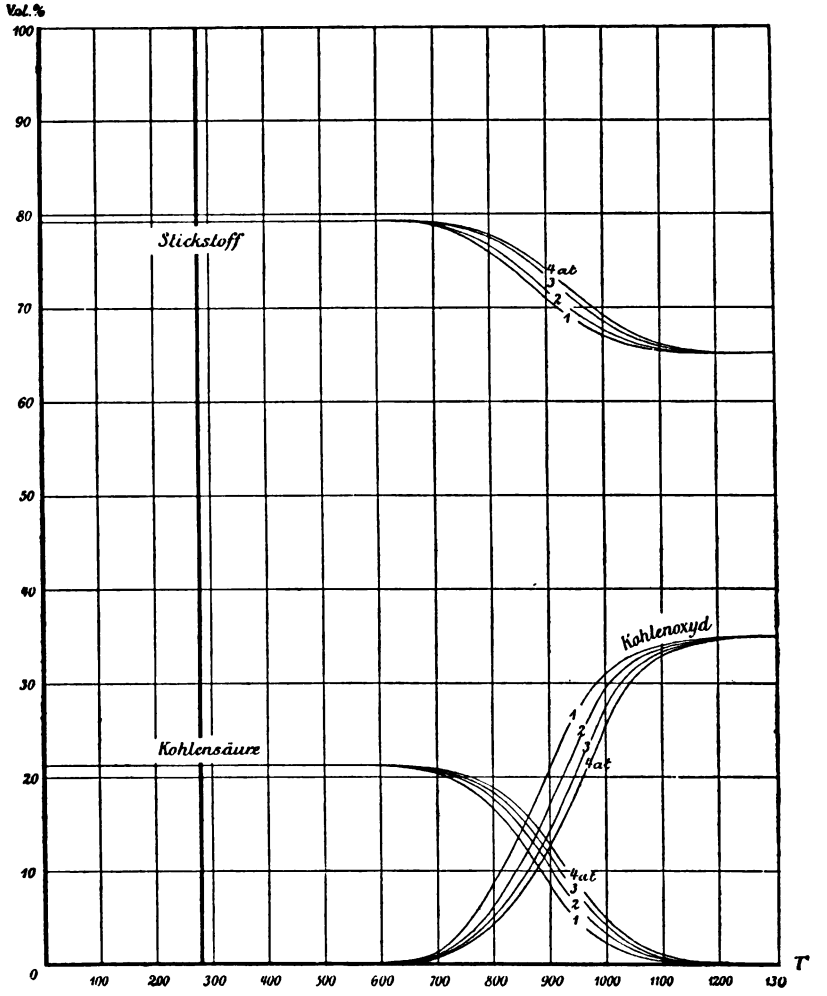


Fig. 83.

Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus trockener Luft.

Vergasungs-Temperatur		Partialdruck von $CO+CO_2$ in at.	Volumprozentische Zusammensetzung		
t^0 C	T^0 abs.		CO_2	CO	N_2
Windpressung = 2 at.					
227^0	500^0	1·	50·00	—	50·00
327^0	600^0	1·	50·00	—	50·00

Digitized by Google

Vergasungs-Temperatur		Partialdruck von $CO+CO_2$ in at.	Volumprozentische Zusammensetzung		
t° C	T° abs.		CO_2	CO	N_2
Windpressung = 2 at.					
427°	700°	1·0035	49·56	0·61	49·83
527°	800°	1·0295	45·65	5·83	48·52
627°	900°	1·1065	34·03	21·30	44·67
727°	1000°	1·23	15·50	46·00	38·50
827°	1100°	1·308	3·80	61·60	34·60
927°	1200°	1·326	1·10	65·20	33·70
1027°	1300°	1·3305	0·43	66·10	33·47
Windpressung = 3 at.					
227°	500°	1·5	50·00	—	50·00
327°	600°	1·5	50·00	—	50·00
427°	700°	1·5045	49·55	0·60	49·85
527°	800°	1·538	46·20	5·07	48·73
627°	900°	1·6345	36·55	17·93	45·52
727°	1000°	1·814	18·60	41·87	39·53
827°	1100°	1·9455	5·45	59·40	35·15
927°	1200°	1·986	1·40	64·80	33·80
1027°	1300°	1·9955	0·45	66·07	33·48
Windpressung = 4 at.					
227°	500°	2·	50·00	—	50·00
327°	600°	2·	50·00	—	50·00
427°	700°	2·0053	49·60	0·54	49·86
527°	800°	2·0443	46·68	4·43	48·89
627°	900°	2·1615	37·89	16·15	45·96
727°	1000°	2·384	21·20	38·40	40·40
827°	1100°	2·588	5·90	58·80	35·30
927°	1200°	2·6435	1·74	64·35	33·91
1027°	1300°	2·6605	0·46	66·05	33·49

Fig. 84 gibt die betreffenden Diagramme.

Hieraus ergeben sich folgende bemerkenswerte Tatsachen:

1. In allen Fällen ist der Kohlensäuregehalt der idealen Generatorgase bei niederen Temperaturen ein Maximum, das praktisch bis etwa 400° C konstant bleibt.

Digitized by Google

2. Mit steigender Temperatur sinkt der Kohlensäuregehalt und wird — je nach Umständen — zwischen 800° und 1000° C nahezu Null.

3. Der Kohlenoxydgehalt ist bis zu etwa 400° C fast Null.

4. Mit steigender Temperatur wächst der Kohlenoxydgehalt und erreicht — je nach Umständen — zwischen 800° und 1000° C ein Maximum.

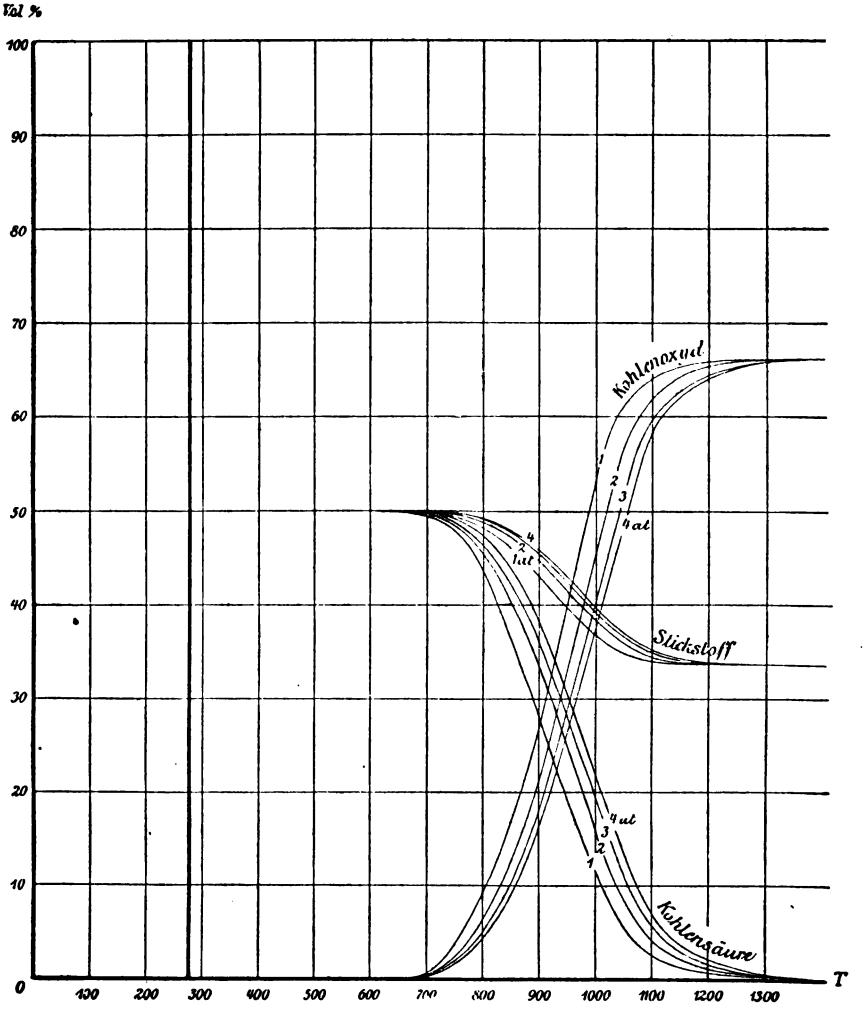


Fig. 84.

Ideale Zusammensetzung des Generatorgases aus 50%igem Sauerstoff.

Digitized by Google

5. Der Kohlensäuregehalt wächst bei gleicher Temperatur mit dem Drucke und daher auch mit dem Sauerstoffgehalte der Primärluft.

6. Der Kohlenoxydgehalt zeigt das entgegengesetzte Verhalten.

7. Bei niederen Temperaturen wächst der absolute CO_2-Gehalt mit dem Sauerstoffgehalte der Primärluft und

8. bei hohen Temperaturen wächst der absolute Gehalt des Gases an Kohlenoxyd mit dem Sauerstoffgehalte der Primärluft.

Um daher ein Generatorgas von möglichst hohem Heizwerte, also von hohem Kohlenoxydgehalte*) zu gewinnen, muß:

1. Bei gleichem Sauerstoffgehalte der Primärluft die Vergasungstemperatur eine hohe sein; doch reicht für die Praxis eine Temperatur von 700° bis 900° C vollkommen hin, weil bei diesen Temperaturen der maximale Kohlenoxydgehalt nahezu erreicht ist.

2. Bei hohen Vergasungstemperaturen wächst die Güte des Generatorgases, also sein Kohlenoxydgehalt, mit dem Sauerstoffgehalte der Primärluft.

3. Starke Windpressungen sind ungünstig, weil dadurch — sonst gleiche Umstände vorausgesetzt — der Kohlensäuregehalt erhöht wird.

Will man hingegen im Generator möglichst viel Kohlensäure erzeugen, wie dies beim „Heißblasen" des Wassergasprozesses**) möglicherweise der Fall sein könnte, um eine rasche Temperatursteigerung zu erzielen, so ist dies — vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht erreicht werden soll — nur bei sehr niederen Temperaturen möglich; da mit steigender Temperatur die Menge des gebildeten Kohlenoxydes rasch wächst, die der Kohlensäure aber abnimmt. Wenn also im Generator der Gleichgewichtszustand tatsächlich erreicht wird, so kann — wenn beim Generatorbetrieb auf eine möglichst große Kohlensäureausbeute hingearbeitet wird — keine hohe Generatorentemperatur erzielt werden. Auch eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes der Primärluft ändert hieran nichts.

Aus den vorstehenden Daten lassen sich die Volumsverhältnisse $\frac{CO_2}{CO}$, bezw. $\frac{CO_2}{CO + CO_2}$ und $\frac{CO}{CO + CO_2}$, ferner die von einem bestimmten Luftvolum vergaste Kohlenstoffmenge, das zur Vergasung einer beliebigen Kohlenstoffmenge nötige Luftquantum, sowie die Menge von Kohle und Luft berechnen, die zur Erzeugung von $1\,m^3$ idealem Generatorgas erforderlich sind, lauter Zahlen, die zur Beurteilung des Prozesses dienen können.

*) Mit wachsendem CO-Gehalte sinkt gleichzeitig auch der Stickstoffgehalt, so daß der Brennwert des Gases eine doppelte Steigerung erfährt.

**) siehe diesen.

Digitized by Google

Wir haben bisher vom idealen Generatorgase gesprochen, d. i. von einem Gase, das durch Einwirkung von trockener Primärluft auf glühende Kohlen entsteht, wenn beim Verbrennungsprozesse der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Es bleibt uns noch der, in der Praxis gewiß häufige Fall zu betrachten, daß dieses Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Jede einzelne Kokeschicht besteht aus Kokestücken und dazwischen freibleibenden Lufträumen, die um so größer sind, je grobstückiger die Koke angewendet wird. Bei faustgroßen Kokestücken mögen dieselben etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ des ganzen Querschnittes ausmachen, und diese Zwischenräume sind es, welche die Luftdurchlässigkeit des Generators bedingen. Jedes Kohlestück ist somit von einer an manchen Stellen nur Millimeter dicken, an anderen aber mehrere Zentimeter starken Luftschicht umgeben. Die Reaktion zwischen dem Luftsauerstoffe und der Kohle findet nur an der Berührungsstelle zwischen beiden Agentien statt, und es frägt sich, welche Reaktion hier zuerst stattfinden wird? Das Gesetz der stufenweisen Reaktionen*) sagt nun, daß überall dort, wo mehrere Reaktionen auftreten können, zunächst jene erscheint, die zu den wenigst stabilen Zuständen führt, dann die nächst stabile, u. s. f., so daß der stabilste Zustand erst zuletzt eintreten wird. In unserem Falle haben wir nur zwei mögliche Reaktionen: die Bildung von Kohlensäure oder von Kohlenoxyd, und wir haben vor allem zu untersuchen, welche von beiden die stabilere sein wird? Zu diesem Zwecke müssen wir die freien Bildungsenergien dieser beiden Verbindungen ins Auge fassen.**) Da ergibt sich nun (wenn wir die Konzentration des freien Sauerstoffes = 1 at. annehmen)***), daß sich die beiden Bildungsenergiekurven bei nur wenig unter 1000° abs., also bei einer etwa bei 700° C liegenden Temperatur schneiden, und daß bei niederen Temperaturen die Bildungsenergie der CO_2, bei höheren aber jene des CO größer ist. Ebenso verhält sich aber die Stabilität beider Verbindungen, und es wird somit zu Beginn der Einwirkung bei niederen Temperaturen zuerst Kohlenoxyd, bei höheren aber in erster Linie Kohlensäure entstehen müssen. Beim Weiterströmen der Gase werden dieselben nun sowohl mit den oberen Kohlenschichten, als auch mit der im Innern des aufsteigenden Gasstromes enthaltenen Luft in Reaktion treten müssen. Letztere Reaktion erfolgt teils am Wege der Gasdiffusion, teils zufolge der mechanischen Mischung, welche durch das Aufsteigen des Gasstromes in

*) Jüptner, Lehrb. d. phys. Chemie, II, 2, p. 314.

**) Jüptner, l. c., p. 310.

***) Wir wollen hier einfachheitshalber von der durch die Änderung dieses Druckes bewirkten Verschiebung der Affinitätskurven absehen.

Digitized by Google

den einmal weiteren, ein andermal aber engeren Zwischenräumen zwischen den Kohlenstücken befördert wird.

Die Reaktion der Außenschicht des Gasstromes mit der Kohle kann entweder in Verbrennung von Kohle durch vorhandene CO_2 oder aber in der Abscheidung von Kohle aus dem Kohlenoxyd ($2\,CO = CO_2 + C$) bestehen. Da bei niederen Temperaturen zunächst CO gebildet wird, wäre bei solchen nur ein Zerfall desselben und C-Abscheidung denkbar. Diesem Zerfalle wirkt aber die Reaktion zwischen Außenschicht und Kernschicht des Gasstromes entgegen, indem der Sauerstoff der Innenschicht, etwa aus CO abgeschiedenen C verbrennen würde. Ist die Diffusions- und Mischungsgeschwindigkeit zwischen Außenschicht und Kern des Gasstromes genügend groß, so wird kein C zur Abscheidung gelangen können, ja es wird auch das gebildete CO zu CO_2 verbrannt und sogar durch den nach außen tretenden Sauerstoff noch weiter Kohle oxydiert werden müssen. Infolgedessen wird sich die Durchschnittszusammensetzung des Gases jener des Gleichgewichtes immer mehr nähern müssen.

Bei höheren Temperaturen hingegen wird zu Anfang der Einwirkung CO_2 gebildet, und diese wird in Berührung mit den höheren Kohlenschichten weiter noch C zu CO oxydieren. Anderseits aber wird der Sauerstoff der Kernschicht bestrebt sein, das vorhandene CO zu CO_2 zu verbrennen.

Wir haben also in beiden Fällen zwei einander entgegengesetzte Wirkungen. Bei niederer Temperatur ist die Wechselwirkung zwischen Kohlen- und Außenschicht des Gasstromes bestrebt, die Erreichung des Gleichgewichtszustandes zu verhindern, während die Wechselwirkung zwischen Außenschicht und Innenschicht diese Annäherung an den Gleichgewichtszustand fördert. Bei hohen Temperaturen hingegen tritt das entgegengesetzte Verhalten ein: Die Wechselwirkung zwischen Gas und Kohle begünstigt, die Reaktion im Gasstrome selbst hingegen verzögert den Eintritt des Gleichgewichtszustandes.

Die Verhältnisse werden noch komplizierter, wenn man bedenkt, daß die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstromes an verschiedenen Stellen des Generators infolge der sehr ungleichen Dimensionen der Zwischenräume eine sehr verschiedene sein wird, und daß die Temperatur im Generator gleichfalls eine sehr ungleiche ist. Arbeitet der Generator mit Oberfeuer, d. h. liegt die Maximaltemperatur in den oberen Partien der Beschickung, so verschiebt sich der Gleichgewichtszustand des aufsteigenden Gasstromes immer mehr zu Gunsten der CO-Bildung; liegt hingegen die Maximaltemperatur im unteren Teile des Generators, so tritt der entgegengesetzte Fall ein. Die Lage der Maximaltemperatur im Generator wird aber im Verlaufe

Digitized by Google

des Betriebes sich ändern müssen. Beim Beginn des Anheizens werden die höheren Schichten des Generators kalt sein und daher CO_2 entweichen lassen, allmählich werden sie sich durch Wärmeübertragung von den Verbrennungsgasen auf die Kohle erhitzen, und die heiße Zone wird daher von unten nach oben wachsen. Nach lange andauerndem Blasen ist schließlich ein Zustand denkbar, wo die ganze Kokesäule die Verbrennungstemperatur des heißen Kohlenstoffes in kalte Luft angenommen hat.

Wie man sieht, bietet das Studium der Vorgänge im Generator große Schwierigkeiten, weshalb auch hierüber wenig wissenschaftliche Untersuchungen vorliegen. Eine der besten ist noch jene von O. Boudouard*), obwohl auch sie nicht völlig einwandfrei erscheint.**) Er ließ Luft mit verschiedener Geschwindigkeit durch ein mit Holzkohle, etc. gefülltes Rohr strömen, und untersuchte die so erhaltenen Gase. So fand er bei 800° C:

Volum %	Geschwindigkeit pro Minute in Litern				
	0·10	0·27	1·30	1·4655	3·20
CO_2	18·2	18·43	18·92	19·9	19·4
CO	5·2	3·8	1·88	1·83	0·93
O_2	—	0·47	0·94	—	0·93
N_2 (Differenz)	76·6	77·30	78·26	78·27	78·74

Dem erreichten Gleichgewichte würde bei dieser Temperatur entsprechen:

Kohlensäure	0·92	Volumprozent
Kohlenoxyd	34·32	„
Stickstoff	74·76	„

Wie man sieht, enthalten die Gase des Boudouard'schen Versuches ganz bedeutend überwiegende CO_2-Gehalte bei stark reduzierten CO-Gehalten und überdies in drei Fällen auch noch freien Sauerstoff.

Das steht in voller Übereinstimmung damit, daß bei 800° C die Kohlensäure weniger stabil ist als das Kohlenoxyd, daß also zunächst Kohlensäure entstehen muß, und sich daher die Gaszusammensetzung erst allmählich dem Gleichgewichtszustande nähert.

*) Théses.

**) Einerseits wegen der ungleichen Geschwindigkeit des Gasstromes in verschiedenen Teilen der Röhre, anderseits wegen der kaum konstant zu erhaltenden Temperatur.

Digitized by Google

Um der Sache etwas näher zu treten, wollen wir die Gase in ihre Elementarbestandteile zerlegen. Wir erhalten so in 22·42 *l* Gas:

Geschwindigkeit pro Minute in Litern	Grammatome Kohlenstoff in			Mole Sauerstoff				Stickstoff	Primärluft
	CO_2	CO	Total	in CO_2	in CO	Frei	Total		
0	0·92	34·32	35·24	0·92	17·62	—	18·54	64·76	83·30
0·10	18·2	5·2	23·4	18·2	2·6	—	20·8	76·6	97·4
0·27	18·43	3·8	22·23	18·43	1·9	0·47	20·8	77·30	98·1
1·30	18·92	1·88	20·80	18·92	0·94	0·94	20·8	78·26	99·06
1·465	19·9	1·83	21·73	18·9	0·92	—	20·18	78·27	98·45
3·20	19·4	0·93	20·33	19·4	0·47	0·93	21·20	78·74	99·94

Im Anfange entsteht nach dem Gesetze der stufenweisen Reaktion eine dünne Kohlensäureschicht, die aber im Weiterströmen oxydierend auf die anliegende Kohlenschicht wirkt. Wir werden somit nicht weit fehlen, wenn wir voraussetzen, daß die Oberflächenschicht des Gasstromes schon sehr bald nach dem Eintritt in das Rohr eine Zusammensetzung angenommen haben wird, die dem Gleichgewichtszustande entspricht. In diesem Falle muß aber das Verhältnis $\frac{CO_2}{CO_2 + CO} = 0{\cdot}0261$ und somit gebildet worden sein:

Geschwindigkeit in Litern	Mole CO_2	Mole CO	darin Sauerstoff	entsprechende Luftmenge
0·10	0·61	22·79	12·01	57·19
0·27	0·58	21·65	11·41	54·33
1·30	0·54	20·26	10·67	50·81
1·465	0·54	20·19	10·64	50·67
3·20	0·53	19·80	10·43	49·67

Zieht man das tatsächlich für diese ursprüngliche Verbrennung gebrauchte Luftvolum von jenem der Primärluft (siehe die vorige Tabelle) ab, so erhält man die überschüssige Luftmenge, aus welcher sich der Luftüberschuß (Fig. 85) einfach berechnet.

Geschwindigkeit pro Minute in Litern	In 100 Volumen Generatorgas Volumen			Von 100 Volumen Primärluft		n-facher Luftüberschuß
	Primärluft	Luft zur ursprünglichen Verbrennung	überschüssige Luft	zur ursprünglichen Verbrennung	Luftüberschuß	
0·10	97·40	57·19	40·21	58·72	41·28	0·737
0·27	98·10	54·33	43·77	55·38	44·62	0·805
1·30	99·06	50·81	48·25	51·29	48·71	0·949
1·465	98·45	50·67	47·78	51·46	48·54	0·943
3·20	99·94	49·67	50·27	49·70	50·30	1·012

Digitized by Google

Für die praktische Betriebskontrolle dürfte die folgende Betrachtungsweise noch empfehlenswerter sein.

Wir gehen wieder von der Voraussetzung aus, daß sich im ersten Augenblicke der Einwirkung allerdings das wenigst stabile Gas bilde, daß sich aber an der Oberflächenschicht in kurzer Zeit das der wirklichen Vergasungstemperatur entsprechende Gleichgewicht einstellen werde. Im weiteren Verlaufe wird aber eine Störung dieses Gleichgewichtes dadurch eintreten, daß sich die äußere Gasschicht allmählich mit der inneren Luftschicht mischt, sich

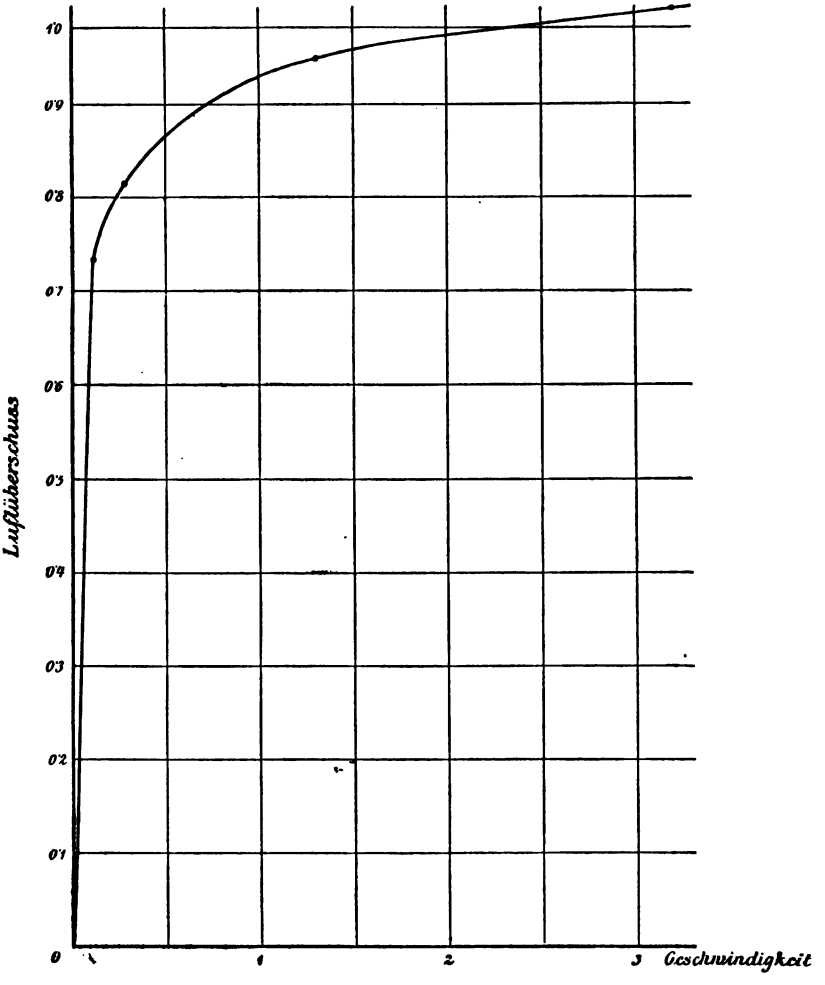


Fig. 85.

Digitized by Google

hiebei abkühlt und demzufolge, so wie wegen des bei dieser Mischung entstehenden Sauerstoffüberschusses, ein Teil des ursprünglich vorhandenen Kohlenoxydes zu Kohlensäure verbrennt.

Greifen wir auf die Boudouard'schen Versuche bei 800° C zurück, so können wir aus dem Gehalte der Gase an freiem Sauerstoff die entsprechende Luftmenge berechnen, diese von der Gaszusammensetzung in Abzug bringen und die dem so erhaltenen Gasgemenge entsprechende Gleichgewichtstemperatur ermitteln und mit der tatsächlichen Vergasungstemperatur (800° C = 1073° abs.) vergleichen. Wir erhalten so:

	Geschwindigkeit pro Minute in Litern					
	0	0·10	0·27	1·30	1·465	3·20
Freier Sauerstoff, Volumprozente	—	—	0·47	0·94	—	0·93
Entsprechende Luftmenge, Volumprozente	—	—	2·24	4·48	—	4·43
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozenten CO_2	0·92	18·2	18·85	19·81	19·9	20·29
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozenten CO	34·32	5·2	3·89	1·98	1·83	0·97
Zusammensetzung des luftfreien Gases in Volumprozenten N_2	64·76	76·6	77·26	78·21	78·27	78·74
Der Zusammensetzung entsprechende Vergasungstemperatur in absoluter Temperatur	1073°	763°	749°	732°	729°	700°
Selbe liegt niedriger als die wirkliche Vergasungstemperatur um	0°	307°	324°	341°	344°	373°

Wie aus dieser Tabelle sowie aus Fig. 86 hervorgeht, liegt die der tatsächlichen Zusammensetzung der Gase entsprechende „ideale" (oder scheinbare) Vergasungstemperatur durchaus unter der wirklichen, und es besteht die Kurve dieser Temperaturdifferenz aus zwei nahezu geradlinigen Ästen, die durch ein kurzes, scharf gekrümmtes Kurvenstück miteinander verbunden sind. In dem fast vertikal verlaufenden Aste überwiegt offenbar die Reaktionsgeschwindigkeit, während im steil aufsteigenden Aste die Windgeschwindigkeit hauptsächlich maßgebend ist.

Natürlich hängt die Lage und Gestalt dieser Kurve nicht allein von der Vergasungstemperatur, sondern auch von der Stückgröße und Schütthöhe der Kohlen ab; aber diese werden unter vergleichbaren Umständen in allen Fällen den nämlichen Charakter besitzen müssen, und es dürfte namentlich die Lage des Wende-

Digitized by Google

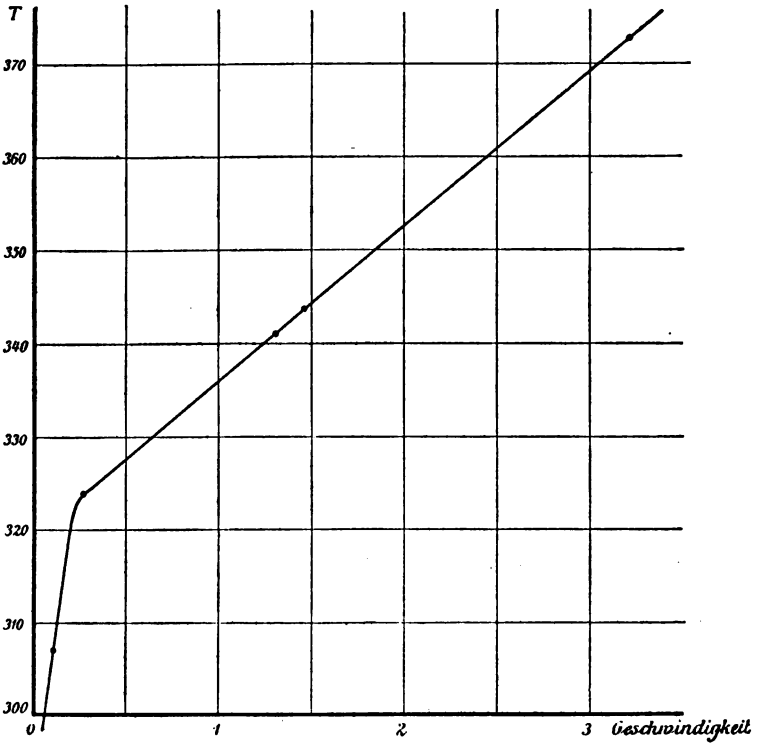


Fig. 86.

Temperaturdifferenz zwischen der wirklichen und der scheinbaren Vergasungstemperatur.

punktes zur Charakteristik der Verhältnisse herangezogen werden können. Mit steigender Vergasungstemperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit; der Wendepunkt der Kurve wird somit nach rechts rücken. In ähnlicher Weise wird wohl auch Vergrößerung der Schütthöhe und Verkleinerung der Korngröße wirken müssen. Freilich machen sich hiebei noch mancherlei andere Einflüsse geltend, wie Reibung des Gasstromes an den Kohlenstücken, Wärmeübertragung vom aufsteigenden Gase auf die höheren Kohlenschichten, Höhenlage des Temperaturmaximums im Generator, u. s. w., welche eine weitere Verfolgung dieser Betrachtung wesentlich erschweren.

Als praktische Ergebnisse von Generatoren, die mit verkohlten Brennstoffen beschickt wurden, mögen folgende Zahlen angeführt werden:

Digitized by Google

Ebelmen vergaste zu Audincourt Holzkohlenklein in einem Gebläsegenerator von der Gestalt eines kleinen Hochofens und erhielt ein Gas von folgender gewichtsprozentischer Zusammensetzung:

Kohlenoxyd . . .	34·1%
Kohlensäure . . .	0·8%
Stickstoff	64·9%
Wasserstoff*) . .	0·2%
	100·0%

während er in einem Gasgenerator der Hütte zu Pont l'Evèque, der mit Koke bedient wurde, das Gas wie folgt zusammengesetzt fand:

Kohlenoxyd . . .	33·8%
Kohlensäure . . .	1·3%
Stickstoff	64·8%
Wasserstoff . . .	0·1%
	100·0%

Gemischte Destillations- und Verbrennungsgase.

Unterwirft man natürliches, unverkohltes Brennmaterial in geeigneten Apparaten (Gasgeneratoren) der unvollständigen Verbrennung, so entstehen gemischte Destillations- und Verbrennungsgase. Hiebei wird in den obersten Schichten des Generators die hygroskopische Feuchtigkeit entfernt; im weiteren Herabsinken wird das Brennmaterial (oder richtiger „Vergasungsmaterial") der trockenen Destillation unterworfen, wobei natürlicherweise Koke zurückbleibt und diese endlich wird im untersten Teile des Generators der unvollkommenen Verbrennung unterzogen, wobei nicht nur die für die ersteren Vorgänge (Wasserverdampfung und trockene Destillation) nötigen Wärmemengen produziert, sondern auch noch CO gewonnen wird. Da überdies die atmosphärische Luft stets eine gewisse Menge Wasserdampf enthält, wird auch diese zerlegt.

Von diesen Vorgängen im Generator gibt folgende**) Zusammenstellung ein anschauliches Bild, in welchem jedoch von der geringen Teerbildung abgesehen wurde.

Zusammensetzung der verwendeten Kohle (Ostrauer Steinkohle und Leobner Kohle gemischt):

Kohlenstoff	64·92%
Disponibler Wasserstoff	2·50%
Stickstoff	0·50%
Chemisch gebundenes Wasser . .	14·22%

*) Vom Wasserstoff der Luft herrührend.

**) Jüptner & Toldt: „Chem.-kalor. Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen"; Jüptner: „Prüfung der Feuerungsanlagen."

Digitized by Google

Hygroskopisches Wasser	12·42%
Asche	5·44%
	100·00%
Gehalt an verbrennlichem Schwefel	0·52%
Heizwert	6374 Cal.

a) Vorgänge im oberen Teile des Generators (Trocknen der Kohle):

100 *kg* Kohle geben: 12·42 *kg* Wasserdampf und
87·58 „ trockene Kohle.

b) Vorgänge im mittleren Teile des Generators (trockene Destillation der Kohle):

Hiebei wurde das Ergebnis der Intermediatanalyse (Koke-Ausbringen) benützt und angenommen, daß die Koke außer der Asche nur mehr Kohlenstoff enthalte. Die weitere Annahme, daß die Gase der trockenen Destillation den Sauerstoff nur als Kohlenoxyd und als Wasser enthalten, ist allerdings nicht ganz richtig, als erste Annäherung aber immerhin zulässig. Dieselben enthalten nämlich auch nicht unbedeutende Mengen CO_2 neben kleinen (also vernachlässigbaren) Mengen anderer Sauerstoffverbindungen. Die Teerbildung wurde, wie schon erwähnt, gleichfalls vernachlässigt.

87·58 *kg* trockene Kohle enthalten		geben:						
		Koke *kg*	Destillationsgase *kg*					
			H_2O	CO	CH_4	H_2	NH_3	H_2S
Asche	4·92	4·92	—	—	—	—	—	—
Kohlenstoff . .	64·92	58·73	—	5·67	0·52	—	—	—
Stickstoff . . .	0·50	—	—	—	—	—	0·50	—
Schwefel . . .	0·52	0·12	—	—	—	—	—	0·40
Wasserstoff . .	4·08	—	0·635	—	0·17	3·14	0·11	0·025
Sauerstoff . . .	12·64	—	5·08	7·56	—	—	—	—
Summe . .	87·58	63·77	5·715	13·23	0·69	3·14	0·61	0·425

Nach dem Früheren geht nur etwa ein Fünftel des Stickstoffgehaltes der Kohle als Ammoniak in die Destillationsprodukte; bei den geringen Mengen, um die es sich hier handelt, erscheint jedoch die vereinfachende Annahme, den Gesamtstickstoffgehalt als NH_3 zu verrechnen, erlaubt.

Digitized by Google

c) Vorgänge ober dem Roste (teilweise Verbrennung der gebildeten Koke):

Bestandteile in *kg*	Koke	Luft	Summe	Geben:				
				Rostdurchfall	Gase:			
					CO_2	CO	H_2O	N_2
Asche	4·92	—	4·92	4·92	—	—	—	—
Kohlenstoff . .	58·73	—	58·73	15·67	6·57	36·49	—	—
Stickstoff . . .	—	211·63	211·63	—	—	—	—	211·63
Schwefel . . .	0·12	—	0·12	0·12	—	—	—	—
Wasser Wasserstoff	—	0·25	0·25	—	—	—	0·25	—
Wasser Sauerstoff	—	64·49	64·49	0·25	17·51	48·65	—	—
Summe . .	63·77	276·37	340·14	20·96	24·08	85·14	0·25	211·63

Die Analyse der Kohle ergibt 5·44% Asche, während in der Zusammenstellung nur 4·92% ausgewiesen erscheinen. Das erklärt sich durch Oxydationserscheinungen, namentlich Bildung von Sulfaten aus FeS_2.

Die in der letzten Tabelle ausgewiesene Gaszusammensetzung ergibt sich aus der durchschnittlichen Zusammensetzung des Generatorgases und der früher gegebenen Zusammensetzung der Destillationsgase.

Die Wärmeverteilung im Generator ist aus der folgenden Zusammenstellung (Tabelle auf Seite 296) ersichtlich.

Natürlicherweise ist die Zusammensetzung der Generatorgase sowohl von der Art des verwendeten Brennstoffes, als von Schütthöhe und Stückgröße derselben, von der Konstruktion des Generators und der Art seines Betriebes (namentlich Temperatur und Windpressung) abhängig. Die folgenden, einer Studie Richard Åkerman's*) entnommenen Beispiele, sollen dies illustrieren. (Siehe Tab. auf Seite 297.)

*) Beitrag zur Entwicklung der Frage der Heizgasgewinnung (deutsche Übersetzung und teilweise Umarbeitung vom Verfasser; Berg- und Hüttenm., Jahrb., Band 40).

Digitized by Google

Wärme-Bilanz:

Wärmeproduktion und nichtproduzierte Wärme	Einzeln		Zusammen		Wärmeverluste und nichtproduzierte Wärme	Einzeln		Zusammen	
	Kalorieen	%	Kalorieen	%		Kalorieen	%	Kalorieen	%
I. Wärmeproduktion:					II. Wärmeverluste.				
1. Durch chem. Prozesse im Generator produzierte Wärme	179666·4	26·67			1. Wärmeentgang durch den Rostdurchfall . .	2316·1	0·34		
					2. Durch die Generatorgase entführte Wärme	28282·0	4·20		
2. Durch Kohle und Luft (vermöge ihrer Temperatur) zugeführte Wärme	3337·9	0·49	183004·3	27·16	3. Wärmeentg. durch den Wassergeh. des Gases	12346·3	1·83		
					4. Durch Wasserzersetzung	8615·5	1·28		
III. Nichtproduzierte Wärme.					5. α) Strahlungsverlust .	94890·7	14·09		
1. Durch unverbrannte Kohle im Rostdurchfall	126613·6	18·79			β) Vergasungswärme der Kohle	36553·5	5·42	183004·3	27·16
2. Wärmeleistungsfähigkeit der Generatorgase . . .	364028·0	54·05	490641·6	72·84	IV. Nichtproduzierte Wärme:				
					Durch unverbrannte Kohle des Rostdurchfalles . .	—	—	126613·6	18·79
								309617·9	45·95
					Wärmegewinn	—	—	364028·0	54·05
			673645·9	100·00				673645·9	100·00

Digitized by Google

	Munkfors	Arnäs	Fagersta	Forshaga			Falun	
Art des Brennstoffes	Strünke und Wurzeln von Föhre	Föhren-Reisholz	Scheitholz, meist von Föhre	Sägeabfall, Schwartenstück	dto.	dto.	Scheitholz von Föhre, Sägespäne	dto.
Dimensionen des Brennstoffes: Stärke *mm*	20—35	—	35—150	20—200	20—200	20—200	70—150	70—150
Dimensionen des Brennstoffes: Länge *mm*	500—750	höchstens 200	höchstens 890	höchstens 340	höchstens 340	höchstens 340	370—740	370—740
Gehalt an: hygrosk. Wasser %	12	16	27	60	60	60	12—39	12—39
Gehalt an: Asche %	0·9	0·6	0·5	0·3	0·3	0·3	0·5—0·8	0·5—0·8
Gehalt an: Holzsubstanz %	87·1	83·4	72·5	39·7	39·7	39·7	87·5—60·2	87·5—60·2
Zusammensetzung der Holzsubstanz: Kohlenstoff %	53·0	?	51·0	?	?	?	? —51·6	? —51·6
Zusammensetzung der Holzsubstanz: Wasserstoff %	7·1	?	6·1	?	?	?	? — 6·4	? — 6·4
Zusammensetzung der Holzsubstanz: Sauerstoff %	39·8	?	29·4	?	?	?	? —42·0	? —42·0
Zusammensetzung der Holzsubstanz: Stickstoff %	0·1	?		?	?	?		
Rostfläche, m^2 / Inhalt, m^3 eines Generators:	0·0	0·81	1·72	1·37	1·37	1·37	4·4	4·4
	26·7	1·9	24·2	7·4	7·4	7·4	11·4	11·4
Tagesverbrauch an Brennstoff per 1 m^2 Rostfläche: m^3	—	8·1	23·8	14·4	11·2	9·2	3·5	3·3
Tagesverbrauch an Brennstoff per 1 m^2 Rostfläche: *kg*	—	1654	8891	7909	6142	4858	1170	1103
Tagesverbrauch an Brennstoff per Generator: m^3	65·2	6·6	41·0	19·7	15·3	11·8—12·4	11·75—3·76	11·08—3·55
Tagesverbrauch an Brennstoff per Generator: *kg*	14866	1340	15293	10835	8414	6490—6820	4313—4835	4066—4788
Anzahl der Generatorfüllungen in 24 Stunden	2·8	5·6	4·1	6·6	5·1	3·7—4·1	2·9	2·7
Durchsetzzeit des Brennstoffes in Stunden	8·6	4·3	5·9	3·6	4·7	6·5—5·9	8·3	8·9
Temperatur der Gase beim Austritt aus dem Generator in ° C	180°	505°	147°	125°	100°	90°	300°	300°
kg Teer in 24 Stunden	direkt kondensiert	ohne Kondensation	444	?	146	?	246	231
Zusammensetzung des Teeres: Kohlenstoff %	?	—	75·5	?	75·0	?	82·9	82·9
Zusammensetzung des Teeres: Wasserstoff %	?	—	7·4	?	7·6	?	7·2	7·2
Zusammensetzung des Teeres: Sauerstoff %	?	—	16·6	?	17·4	?	9·8	9·8
Zusammensetzung des Teeres: Stickstoff %	?	—	0·5	?		?	0·1	0·1
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: CO_2	3·8	6·2	6·0	11·3	11·7—12·8	13·9	5·5	5·6
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: CO	29·8	26·0	29·8	19·6	20·3—16·3	16·2	31·3	30·4
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: C_2H_4	0·6	—	0·3	0·9	0·8— 0·8	0·8	0·6	0·8
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: CH_4	4·2	5·1	6·9	4·3	4·2— 3·7	3·3	4·1	4·5
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: H_2	6·4	4·3	6·5	7·4	6·7— 6·2	7·9	9·8	7·0
Volumprozentische Zusammensetzung der wasser- und luftfreien Gase: N_2	55·2	58·4	50·5	56·5	56 3—60·2	57·9	48·7	51·7

Digitized by Google

B. Generatorgas aus Torf.

	Munkfors		Arnäs		Lotorp
Beschaffenheit des Torfes . . .	Guter Fasertorf	dto.	Trettorf, sehr schlecht, äußerst locker und staubig		Guter Fasertorf
Intermediat-Analyse: hygrosk. Wasser %	23·0	25·0	22·0	24·5	36·0
Intermediat-Analyse: Gase, unbrennbare %	?	8·3	7·6	10·6	17·6
Intermediat-Analyse: „ brennbare %	?	39·0	30·7	32·6	16·9
Intermediat-Analyse: fixer Kohlenstoff %	?	24·9	22·0	25·3	24·0
Intermediat-Analyse: Asche %	3·0	2·8	17·7	7·0	5·5
Zusammensetzung der Torfsubstanz: Kohlenstoff %	?	57·8	61·1	58·5	61·0
Zusammensetzung der Torfsubstanz: Wasserstoff %	?	6·8	6·2	6·0	6·3
Zusammensetzung der Torfsubstanz: Sauerstoff %	?	34·0	30·6	33·3	30·6
Zusammensetzung der Torfsubstanz: Stickstoff %	?	1·4	2·1	2·2	2·1
Rostfläche, m^2 des Generators	0·0	0·0	2·64	0·81	1·6
Inhalt, m^3 des Generators	22·8	22·8	22·4	1·9	21·9
Täglicher Brennstoffverbrauch: pro 1 m^2 Rostfläche, m^3	—	—	7·6	5·2	12·8
Täglicher Brennstoffverbrauch: pro 1 m^2 Rostfläche, kg	—	—	2748	1846	5279
Täglicher Brennstoffverbrauch: pro Generator, m^3	37·4	20·6	20·1	4·2	20·4
Täglicher Brennstoffverbrauch: pro Generator, kg	10322	6262	7256	1495	8446
Anzahl der Generatorfüllungen in 24 Stunden	2·3	1·3	2·7	3·5	1·1
Zeit, welche der Brennstoff im Generator weilt, Stunden . .	10·4	18·5	8·9	6·9	21·8
Temperatur der aus dem Generator austretenden Gase, ° C	76°	86—100°	78°	500°	75—105°
kg Teer in 24 Stunden	?	152	?	ohne Kondensation	173
Zusammensetzung des Teeres: Kohlenstoff %	?	79·6	?	?	79·8
Zusammensetzung des Teeres: Wasserstoff %	?	9·3	?	?	9·2
Zusammensetzung des Teeres: Sauerstoff %	?	11·1	?	?	9·6
Zusammensetzung des Teeres: Stickstoff %	?		?	?	1·4
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: CO_2 Volumproz.	?	6·6	7·1	5·4	6·8—7·4
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: CO „	?	29·6	21·5	23·5	27·6—26·2
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: C_2H_4 „	?	0·7	0·4	0·3	0·4—0·4
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: CH_4 „	?	4·0	5·6	6·4	3·75—3·70
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: H_2 „	?	5·3	7·1	5·2	12·3—13·5
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: N_2 „	?	53·8	58·3	59·2	49·15—48·8

Digitized by Google

C. Generatorgas aus Steinkohlen.

	Söderfors			Ankarsrum			Degerfors
Art des Verkokungs-Rückstandes bei raschem, langsamem Erhitzen	Koke nicht gesintert			Koke nicht gesintert			Koke nicht gesintert
Intermediat-Analyse: hygrosk. Wasser %	3·0	3·0	3·0	7·6	7·6	7·6	2·3
Gase, unbrennbar %	?	?	?	9·1	9·1	9·1	5·1
„ brennbar %	?	?	?	13·6	13·6	13·6	20·0
Kokekohle %	?	?	?	64·6	64·6	64·6	67·4
Asche %	4·0	4·0	4·0	5·1	5·1	5·1	5·2
Zusammensetzung der Kohlensubstanz: Kohlenstoff %	?	?	?	79·0	79·0	79·0	82·6
Wasserstoff %	?	?	?	5·9	5·9	5·9	5·8
Sauerstoff %	?	?	?	13·7	13·7	13·7	10·2
Stickstoff %	?	?	?	1·4	1·4	1·4	1·4
Kalksteinzusatz %	3·4	3·4	3·4	3·4	3·4	3·4	3·6
Rückstand im Aschenraum: Gewicht in % der Steinkohle	8·0	8·0	8·0	12·1	12·1	12·1	12·4
Zusammensetzung: C %	?	?	?	40·2	40·2	40·2	41·1
H_2 %	?	?	?	1·0	1·0	1·0	0·9
O_2+N_2 %	?	?	?	1·2	1·2	1·2	0·3
Asche	73·6	73·6	73·6	57·6	57·6	57·6	57·7
Rostfläche, m^2 des Generators	2·0	2·0	2·0	2·0	2·0	2·0	2·0
Inhalt, m^3 des Generators	?	?	?	4·0	4·0	4·0	3·8
Tagesverbrauch an Steinkohlen pro m^2 Rostfläche	2·35	2·25	1·75	1·7	0·95	0·5	8·15
m^2 Rostfläche kg	1443	1678	1305	1251	699	368	6023
Generator m^3	4·7	4·5	3·5	3·4	1·9	1·0	16·3
Generator kg	3506	3357	2611	2502	1398	736	12046
Anzahl der Generatorfüllungen in 24 Stunden	1·7	1·6	1·25	1·2	0·7	0·40	7·1
Zeit, welche die Kohle im Generator verbleibt, Stunden	14·1	15·0	19·2	20	34	60	3·4
Temperatur, mit welcher die Gase aus dem Generator treten, ° C	670 bis 740°	639 bis 792°	616 bis 722°	500° ?	500° ?	500° ?	800° ?
Zusammensetzung der luft- und wasserfreien Gase: CO_2 Volumproz.	3·4	4·1	3·8	1·8	2·4	2·5	2·7
CO „	25·7	25·3	24·6	27·3	29·8	28·7	28·4
C_2H_4 „	1·1	1·0	0·7	0·4	0·1	0·3	0·6
CH_4 „	5·3	3·7	4·8	4·2	3·6	5·5	3·1
H_2 „	7·8	11·0	9·4	6·2	8·4	9·0	5·2
N_2 „	56·7	54·9	56·7	60·1	55·7	54·0	60·0

D. Generatorgas aus Braunkohlen.

Als Beispiel für die Zusammensetzung des aus Braunkohlen gewonnenen Gases mögen folgende Daten dienen:*)

*) Jüptner: „Generatorstudien“ (Chemiker-Ztg. 1887, Nr. 50 ff. u. Nr. 100).

Digitized by Google

		Betriebsdaten				
Zahl der Generatoren		3				
Rostfläche per Generator		2·5 m^2				
Versuchsdauer		12 Stunden 45 Minuten				
Vergichtete Kohle		3600 *kg* Leobner Stückkohle				
Zusammensetz. der Kohle	Kohlenstoff	61·72%				
	disponibler Wasserstoff	1·85%				
	Stickstoff	0·22%				
	Wasser, chem. gebunden	20·09% } 29·43%				
	„ hygroskopisch	9·34% }				
	Asche	6·78%				
	verbrennl. Schwefel	0·37%				
Heizwert		5446 Kalorieen				
Rostdurchfall, Gewicht		936·7 *kg*				
Zusammensetzung des Rostdurchfalles	Kohlenstoff	73·94%				
	Asche	26·06%				
		I	II	III	IV	Mittel**)
Zusammensetzung des trockenen Generatorgases	CO_2 Volumprozent	5·3	5·4	4·2	4·4	4·64
	O_2 „	0·3	0·8	0·6	0·8	0·65
	CO „	25·19	25·05	25·39	26·50	25·59
	CH_4 „	0·29	0·15	0·51	0·40	0·38
	H_2 „	10·29	10·65	11·29	11·60	11·11
	N_2 „	58·63	57·95	58·01	56·30	57·63

Per Stunde und 1 m^2 Rostfläche werden somit vergast:

von Scheitholz und Sägespänen gemischt	45— 50	*kg*
„ Sägeabfällen und Schwartenstücken	200—330	„
„ Scheitholz	370	„
„ schlechtem, lockerem, staubigem Torf	75—120	„
„ gutem Fasertorf	200—250	„
„ Braunkohlen	40— 50	„
„ Steinkohlen	60—250	„

Die vorstehenden Versuche zeigen aber auch, daß man die Generatoren noch weit langsamer betreiben kann; so sinkt beispielsweise in Ankarsrum die pro 1 m^2 Rostfläche und Stunde vergaste Brennstoffmenge in einem Falle sogar bis 15 *kg* herab!

**) Mit Berücksichtigung der Saugzeiten für die einzelnen Gasproben.

Digitized by Google

Übungsthemen:

In einem kleinen Versuchsgenerator (eventuell in einem Füllofen) ist mit verschiedenem Brennmaterial bei variierender Schütthöhe und unter Anwendung von Luft verschiedenen Druckes Luftgas zu erzeugen, Gas und Brennstoff sind zu analysieren, die Mengen des verbrauchten Brennstoffes und des erzeugten Gases zu ermitteln und Bilanzen des Prozesses aufzustellen. Die Ergebnisse sind mit dem idealen Prozesse zu vergleichen.

Auch können (in Glas- oder Porzellanröhren) Versuche in kleinem Maßstabe ausgeführt werden, die namentlich den Einfluß von Rohrlänge (Schütthöhe) und Windgeschwindigkeit zeigen sollen.

XXI. Kapitel.

Wassergas.

Statt die Verbrennungsgase durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf glühende Kohlen zu erzeugen, kann man sich hiezu auch jenes Sauerstoffes bedienen, der im Wasser enthalten ist.

Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so treten, je nach der Temperatur, zwei verschiedene Reaktionen auf.

Bei sehr hohen Temperaturen verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:

$$C + H_2O = CO + H_2,$$

während bei sinkender Temperatur neben dieser immer mehr eine zweite Reaktion auftritt, die sich durch die Gleichung

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

darstellen läßt.

Erstere Gleichung liefert ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoff, also ein Gas von der Zusammensetzung:

Kohlenoxyd	50 Volumprozent
Wasserstoff	50 „

während die zweite Reaktion, wenn sie allein auftritt, ein Gas liefert, das auf 1 Volum CO_2 2 Volumen Wasserstoff enthält, dessen Zusammensetzung also wäre:

Kohlensäure	33·33 Volumprozent
Wasserstoff	66·67 „

Digitized by Google

Der Brennwert des ersteren Gases beträgt pro 22·42 Liter 68 Cal.
während der des zweiten Gases nur . . . . . 45·4 „
beträgt.

Eine Vergleichung des Luftgasprozesses mit den beiden Wassergasprozessen ergibt:

Nr.	Prozeß:	Volumprozentische Zusammensetzung				Heizwert pro 1 Mol des Gasgemisches bei konstantem	
		H_2	CO	CO_2	N_2	Volum Cal.	Druck Cal.
1	$C+\frac{1}{2}(O_2)+2N_2=CO+2N_2$	—	$33\frac{1}{3}$	—	$66\frac{2}{3}$	22·6	22·9
2	$C+2H_2O=CO_2+2H_2$ . .	$66\frac{2}{3}$	—	$33\frac{1}{3}$	—	45·4	46·5
3	$C+H_2O=CO+H_2$ . . .	50	50	—	—	68·0	68·5

Die Brennwertangaben beziehen sich auf gleiche Gasvolumen; eignen sich daher besonders zur Vergleichung der Gasqualitäten. Will man hingegen die Ausnützung des Brennstoffes in Betracht ziehen, so muß man die Brennwerte auf gleiche Kohlenstoffmengen (also auf gleiche Volumen von CO und CO_2) beziehen und erhält dann:

Nr.	12 *g* Kohlenstoff geben Liter Gas	Brennwert dieses Gases bei konstantem	
		Volum	Druck
1	67·26	67·8 Cal.	68·7 Cal.
2	67·26	136·2 „	139·5 „
3	44·84	136·0 „	137·0 „

Wie man sieht, gibt also das Wassergas selbst im ungünstigsten Falle einen weit größeren Heizwert als das ideale Luftgas, wozu noch kommt, daß es weit weniger nicht brennbare Gase enthält.

Will man übrigens den Vergleich vollkommen durchführen, so muß man — wenn schon nicht den pyrometrischen Heizeffekt, das ist die theoretisch erzielbare Verbrennungstemperatur — doch mindestens die zur Verbrennung theoretisch erforderliche Luftmenge berechnen. Man erhält so für je 22·42 Liter Gas:

Digitized by Google

Nr.	Zusammensetzung des Gases in Volumprozenten				Theoretische Luftmenge		Brennbare Gase		Indifferente Gase	Verbrennungsprodukte		
	H_2	CO	CO_2	N_2	O_2	N_2				H_2O	CO_2	N_2
1	—	$33\frac{1}{3}$	—	$66\frac{2}{3}$	$16\frac{1}{6}$	$64\frac{2}{3}$	$33\frac{1}{3}$		$131\frac{1}{3}$	—	$33\frac{1}{3}$	$66\frac{2}{3}$
2	$66\frac{2}{3}$	—	$33\frac{1}{3}$	—	$33\frac{1}{3}$	$133\frac{1}{3}$	$66\frac{2}{3}$		$166\frac{2}{3}$	$66\frac{2}{3}$	$33\frac{1}{3}$	$133\frac{1}{3}$
3	50	50	—	—	50	200	100		200	50	50	200

Da die Zerlegung des Wassers mehr Wärme erfordert als die Bildung von Kohlenoxyd oder selbst von Kohlensäure Wärme entwickelt, können beide Wassergasprozesse nur unter Wärmezufuhr von außen durchgeführt werden. Wir haben nämlich:

$C + \frac{1}{2}(O_2) = CO + 21100$ cal.

$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + 97600 - 138000 = CO_2 + 2H_2 - 40{\cdot}4$ cal.

$C + H_2O = CO + H_2 + 26100 - 69000 = CO + H_2 - 42{\cdot}9$ cal.

Ziehen wir diese Wärmezufuhr gleichfalls in Betracht, so erhalten wir:

Prozeß	Heizwert des Gases pro 12 *g* Kohlenstoff	Zuzuführende Wärmemenge	Wärmegewinn
$C + \frac{1}{2}(O_2) + 2N_2 = CO + 2N_2$	68·7 Cal.	— 21·1 Cal.	89·8 Cal.
$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	139·5 „	+ 40·4 „	99·1 „
$C + H_2O = CO + H_2$	137·0 „	+ 42·9 „	94·1 „

Der absolute Wärmegewinn ist somit beim Wassergase kein großer und wird noch kleiner, wenn man die Wärmeverluste bedenkt, die mit der Zufuhr der erforderlichen Wärmemengen in dem Generator unvermeidlich verbunden sind. Der Vorteil des Wassergases besteht somit keineswegs in einem Wärmegewinn, sondern darin, daß man ein Gas von größerem Heizwerte erlangt, weil sich bei einem solchen die bei der Verbrennung erzielte Wärme besser ausnützen läßt.

Wie aus den vorstehenden Betrachtungen sich ergibt, wird, wenn man Wasserdampf durch eine Schicht genügend heißer Kohlen leitet, der Prozeß anfangs nach der Gleichung $C + H_2O = CO + H_2$ erfolgen. Da aber hiebei Wärme gebunden wird, muß sich die Kohlenschicht abkühlen, und daher wird neben dem ersten auch noch der zweite Prozeß: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ auftreten.

Digitized by Google

Da nun die Abkühlung immer weiter fortschreitet, wird dieser zweite Prozeß immer mehr in den Vordergrund treten, und schließlich wird — da auch dieser unter Wärmeabsorption erfolgt — die Kohle im Generator so kalt werden, daß der Prozeß zum Stillstand kommt, daß also der eingeblasene Wasserdampf die Kohlenschicht ganz unzersetzt passiert.

Dies führt zu der Notwendigkeit, die Kohlenfüllung des Generators neuerdings zu erhitzen, was man in der Weise ausführt, daß man den Dampf abstellt und so lange Luft durch die Kohlen bläst (also Luftgas erzeugt, das für sich aufgefangen oder verwendet wird), bis die Kohlen genügend heiß geworden. Man nennt das das Warmblasen. Ist dies erreicht, so wird der Gebläsewind abgestellt und wieder Dampf eingeblasen (Dampfblasen oder Gasen), bis die Temperatur so weit gesunken ist, daß der Wassergasprozeß nicht mehr rationell verläuft.

Man hat es somit mit einem intermittierenden Prozesse zu tun, dessen Überwachung nicht nur Aufmerksamkeit erfordert, sondern der es auch dort, wo man einen kontinuierlichen Wassergasstrom braucht und keine Gasglocke aufstellen will, nötig macht, mindestens die doppelte Anzahl von Generatoren aufzustellen.

Wie wir gesehen haben, verlaufen die beiden Wassergasprozesse im allgemeinen nebeneinander; da nun der eine derselben ein weit besseres Gas und günstigere Kohleausnützung liefert als der andere, ist es von Wichtigkeit, die Bedingungen kennen zu lernen, von welchen die Verteilung der Umsetzung auf beide Prozesse abhängig ist. Wir wollen zu diesem Zwecke den Gleichgewichtszustand zwischen beiden Reaktionen studieren.

Zur Ermittlung des Gleichgewichtes in der Gasphase müssen wir zunächst eine Reaktion zwischen den in derselben auftretenden Bestandteilen aufsuchen. Wir erhalten eine solche einfach, wenn wir die beiden Reaktionsgleichungen

$$C + H_2O = CO + H_2$$

und

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

voneinander abziehen. Wir kommen so zu der Reaktion:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Es ist dies eine umkehrbare Reaktion, bei welcher aus 2 Volumen ($CO_2 + H_2$) wieder 2 Volumen ($CO + H_2O$) werden, die also bei Temperaturen, bei welchen das Wasser als Dampf auftritt (und nur um solche kann es sich hier ja handeln), vom Drucke unabhängig ist. Man könnte also vermuten, daß die Zusammensetzung

Digitized by Google

des Wassergases bei gegebenen Temperaturen vom Drucke unabhängig sei. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie nachstehende Betrachtung lehrt. Aus der letzten Reaktionsgleichung folgt für das isotherme Gleichgewicht

$$K_1 = \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

oder

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = K_1 \frac{C_{H_2}}{C_{H_2O}}$$

Es entspricht daher für eine gegebene Temperatur jedem beliebigen Verhältnisse von $CO : CO_2$ ein anderes Verhältnis von $H_2 : H_2O$. Um hier zu bestimmten Ergebnissen zu gelangen, müssen wir eine Reaktion suchen, welche das Gleichgewicht zwischen der Gasphase (die in unserem Falle aus CO_2, CO, H_2 und H_2O besteht) und der festen Phase (dem C) bestimmt, und als solche wollen wir die schon beim Luftgasprozesse benützte Gleichung

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2\,CO$$

wählen. Für diese gilt:

$$K_2 = \frac{(C_{CO})^2}{C_{CO_2}}$$

und nun sind die Bedingungen zur Fixierung des isothermen Gleichgewichtes gegeben. Da nun diese letztere Reaktion vom Drucke abhängt, muß auch die Zusammensetzung des Wassergases vom Drucke abhängig sein.

Es würde uns hier zu weit führen, die Theorie des Wassergasprozesses ausführlicher zu behandeln, um so mehr als dieselbe bereits anderwärts*) eingehend besprochen wurde, und begnügen uns hier damit, die Ergebnisse einer derartigen theoretischen Untersuchung anzuführen. Bezeichnen wir den Dampfdruck mit Π und die Vergasungstemperatur (in ^{0} C) mit t, so ist die ideale Zusammensetzung des Wassergases (d. h. die dem erreichten Gleichgewichtszustande entsprechende Zusammensetzung) folgende:

*) Jüptner, Lehrb. der phys. Chemie II, 2, p. 177, und Ahrens „Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge", 1904.

Digitized by Google

Volumprozente	Dampfspannung Π in Atmosphären											
	0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0	5·0	10·0
	t = 400° C											
CO	0·24	0·12	0·06	0·04	0·03	0·02	0·02	0·01	0·01	0·01	0·01	0·00
CO_2	10·88	7·86	5·97	5·04	4·46	3·73	3·27	2·97	2·73	2·40	2·15	1·55
H_2	21·99	15·84	11·99	10·12	8·94	7·48	6·56	5·94	5·47	4·82	4·31	3·11
H_2O	66·88	76·18	81·98	84·80	86·57	88·77	90·15	91·08	91·79	92·77	93·53	95·34
	t = 600° C											
CO	26·66	18·87	14·65	11·56	10·03	8·14	6·99	6·20	5·61	4·78	4·22	2·87
CO_2	12·84	16·06	17·15	17·79	17·86	17·67	17·41	17·12	16·84	16·32	15·88	14·32
H_2	52·34	50·89	48·95	47·14	45·75	43·48	41·81	40·44	39·29	37·42	35·99	31·51
H_2O	8·16	14·18	19·25	23·51	26·36	30·71	33·79	36·24	38·26	41·48	43·91	51·30
	t = 800° C											
CO	49·04	47·81	46·04	44·46	43·06	40·56	38·53	36·83	35·41	32·81	30·69	24·38
CO_2	0·50	1·13	2·02	2·80	3·48	4·66	5·59	6·34	6·95	8·02	8·88	11·05
H_2	50·03	50·07	50·08	50·06	50·02	49·88	49·71	49·51	49·21	48·85	48·45	46·48
H_2O	0·43	0·99	1·86	2·68	3·44	4·90	6·17	7·32	8·43	10·32	11·98	18·09
	t = 1000° C											
CO	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·42	49·42	49·00	48·57	48·35	47·98	46·24
CO_2	—	—	—	—	—	0·25	0·25	0·45	0·61	0·71	0·87	1·59
H_2	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·92	49·92	49·90	49·79	49·77	49·72	49·42
H_2O	—	—	—	—	—	0·41	0·41	0·65	1·03	1·17	1·43	2·75
	t = 1200° C											
CO	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·32	49·31	49·31
CO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·25	0·25	0·25
H_2	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·82	49·80	49·80
H_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·61	0·64	0·64
	t = 1400° C											
CO	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00
CO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00
H_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 87 und 88 geben die ideale Zusammensetzung des Wassergases bei einer und bei vier Atmosphären Dampfspannung im Diagramme. Es zeigt sich hier im allgemeinen eine Verschiebung der Kurven mit wachsendem Drucke gegen höhere Temperaturen hin. Ferner zeigen diese Schaubilder, daß der Gehalt an unzersetztem Wasserdampf von einer gewissen Temperatur angefangen rasch abnimmt, während der Gehalt von Kohlenoxyd und Wasserstoff in gleicher Weise rasch steigt. Letztere beiden Kurven verlaufen in ihrem mittleren Teile fast parallel, doch erfolgt das Ansteigen der Wasserstoffkurve um etwa 200° C tiefer als jenes der Kohlenoxydkurve. Gleichzeitig mit der Wasserstoffkurve beginnt auch

Digitized by Google

die Kohlensäurekurve (wenn auch langsam) zu steigen, bis sie die Wasserdampfkurve schneidet und dann ziemlich gleichzeitig mit dieser fällt.

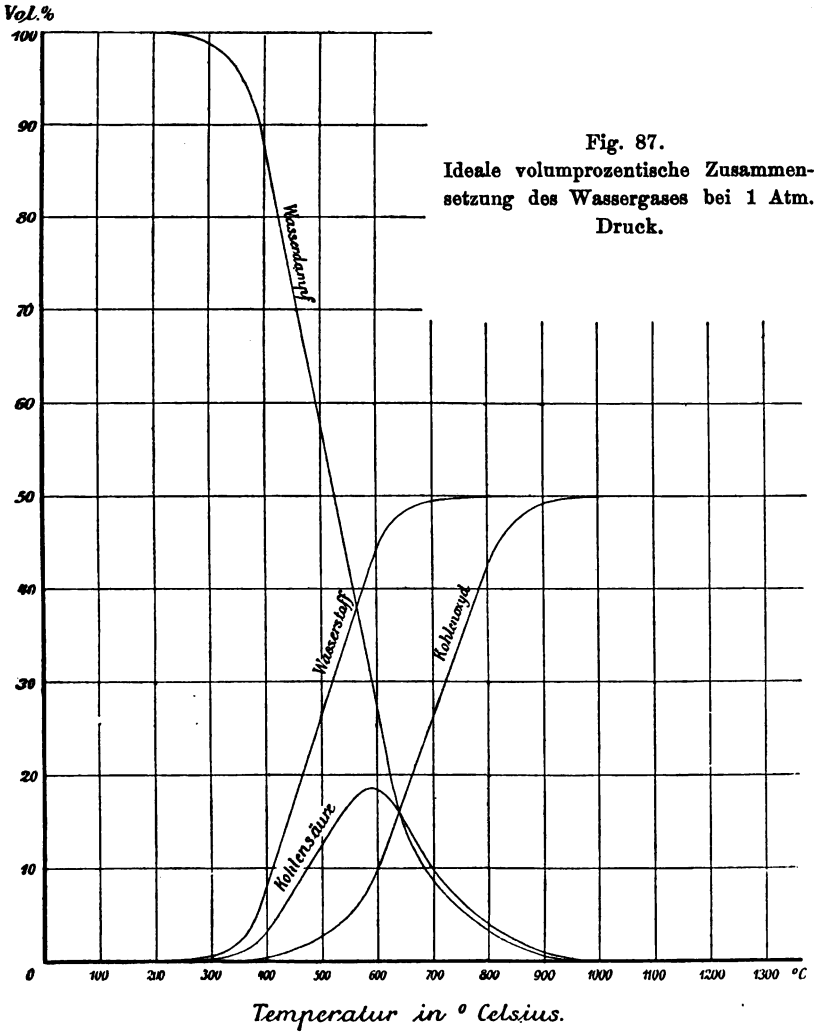


Fig. 87.
Ideale volumprozentische Zusammensetzung des Wassergases bei 1 Atm. Druck.

Hieraus ergibt sich für die Praxis, daß die günstigste Vergasungstemperatur innerhalb eines Temperaturintervalles von etwa 200° liegt und mit dem Dampfdrucke steigt.

Noch deutlicher wird dies, wenn man den Gehalt des Wassergases an brennbaren Gasen ($CO + H_2$) berechnet (Fig. 89).

Digitized by Google

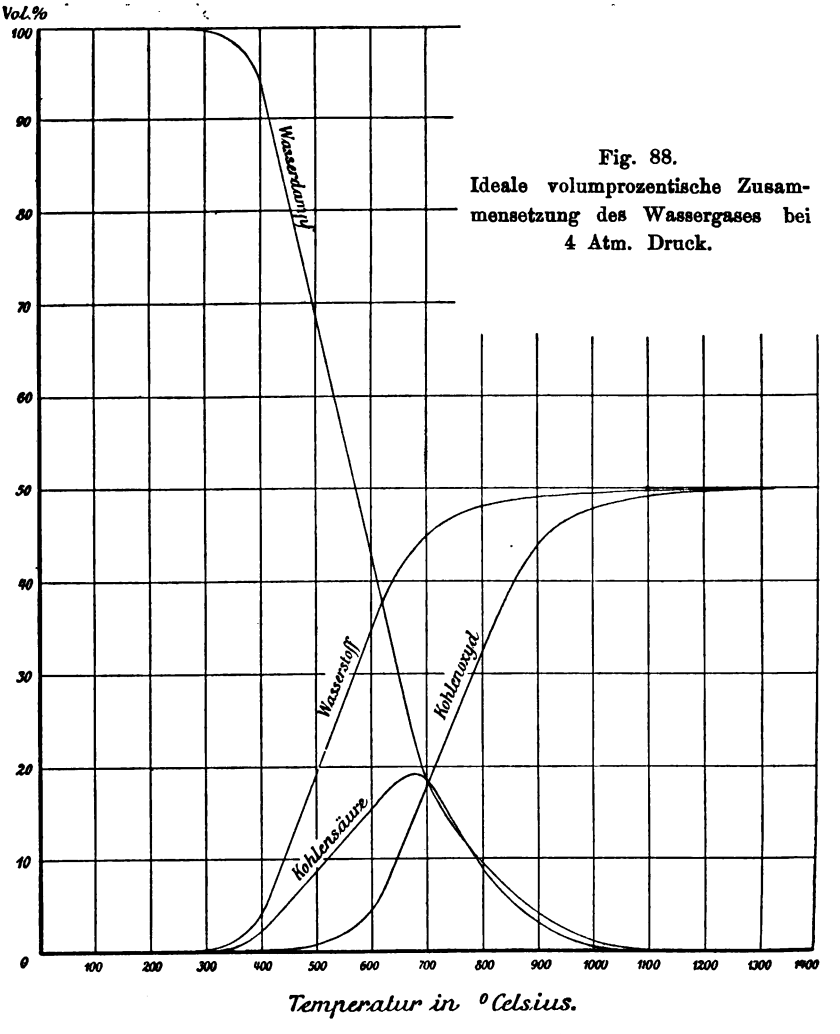


Fig. 88.
Ideale volumprozentische Zusammensetzung des Wassergases bei 4 Atm. Druck.

Gehalt des idealen Wassergases an brennbaren Gasen in Volumprozenten.

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	22·23	79·00	99·07	100·00	100·00	100·00
0·25	15·96	69·76	97·88	100·00	100·00	100·00

Digitized by Google

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·5	12·05	63·60	96·12	100·00	100·00	100·00
0·75	10·16	58·70	94·52	100·00	100·00	100·00
1·0	8·97	55·78	93·08	100·00	100·00	100·00
1·5	7·50	51·62	90·44	99·34	100·00	100·00
2·0	6·58	48·80	88·24	99·34	100·00	100·00
2·5	5·95	46·64	86·34	98·90	100·00	100·00
3·0	5·48	44·90	84·62	98·36	100·00	100·00
4·0	4·83	42·20	81·66	98·12	99·14	100·00
5·0	4·32	40·21	79·14	97·70	99·11	100·00
10·0	3·11	34·38	70·86	95·66	99·11	100·00

Da die Verbrennung von 1 Mol Kohlenoxyd 68600 cal., die von einem Mol Wasserstoff zu flüssigem Wasser 68400 cal., praktisch also gleiche Wärmemengen liefert, kann diese Tabelle auch unmittelbar zur Vergleichung des Brennwertes der verschiedenen Gase dienen. Da 1 Mol jedes Gases bei 0° Temperatur und 760 *mm* Quecksilberdruck den Raum von 22·42 Liter einnimmt, erhält man den Brennwert von 1 m^3 obiger Gase in großen Kalorieen, wenn man ihren Gehalt an brennbaren Gasen mit

$$\frac{1000 \times 68{\cdot}5}{100 \times 22{\cdot}42} = 30{\cdot}6$$ multipliziert:

Brennwert von 1 m^3 idealem Wassergas in großen Kalorieen.

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	680	2417	3032	3060	3060	3060
0·25	590	2135	2995	3060	3060	3060
0·5	369	1946	2941	3060	3060	3060
0·75	311	1715	2892	3060	3060	3060
1·0	274	1707	2848	3060	3060	3060
1·5	230	1580	2767	3040	3060	3060
2·0	201	1493	2700	3040	3060	3060
2·5	182	1427	2642	3026	3060	3060
3·0	168	1374	2589	3010	3060	3060
4·0	148	1353	2499	3002	3034	3060
5·0	132	1230	2422	2990	3033	3060
10·0	95	1052	2168	2927	3033	3060

Digitized by Google

Diese Zusammenstellung zeigt noch deutlicher, daß der Brennwert des idealen Wassergases

1. mit der Temperatur steigt,
2. mit wachsendem Drucke fällt.

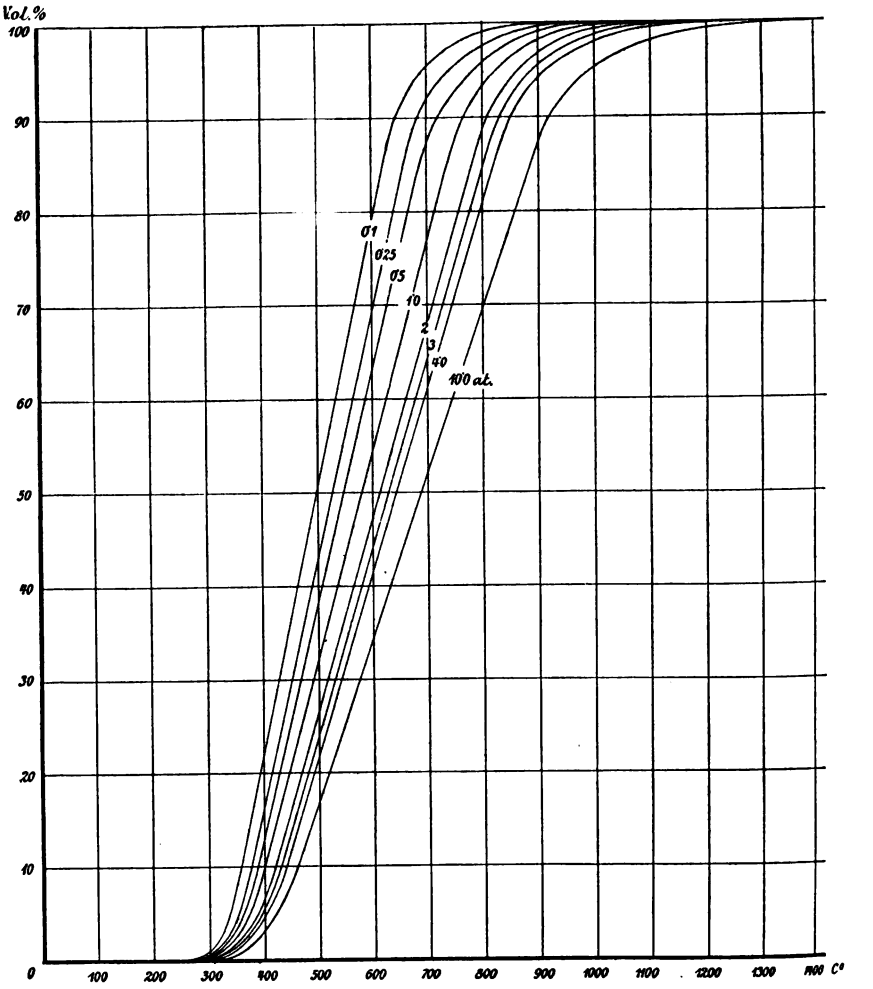


Fig. 89.
Gehalt des idealen Wassergases an brennbaren Gasen.

Bei einem Dampfdrucke von 1 bis 2 Atmosphären liegt die günstigste Vergasungstemperatur zwischen 800° und 1000° C, bei 10 Atmosphären Dampfspannung hingegen zwischen 1000° und

Digitized by Google

1300° C. Es wird sich daher nicht empfehlen, mit Wasserdampf von zu hoher Spannung zu arbeiten.

Ungünstig wirkt auf die Qualität des Wassergases sein Gehalt an unzersetztem Wasserdampf und an Kohlensäure, weshalb wir auch hier den Einfluß von Druck und Temperatur betrachten wollen.

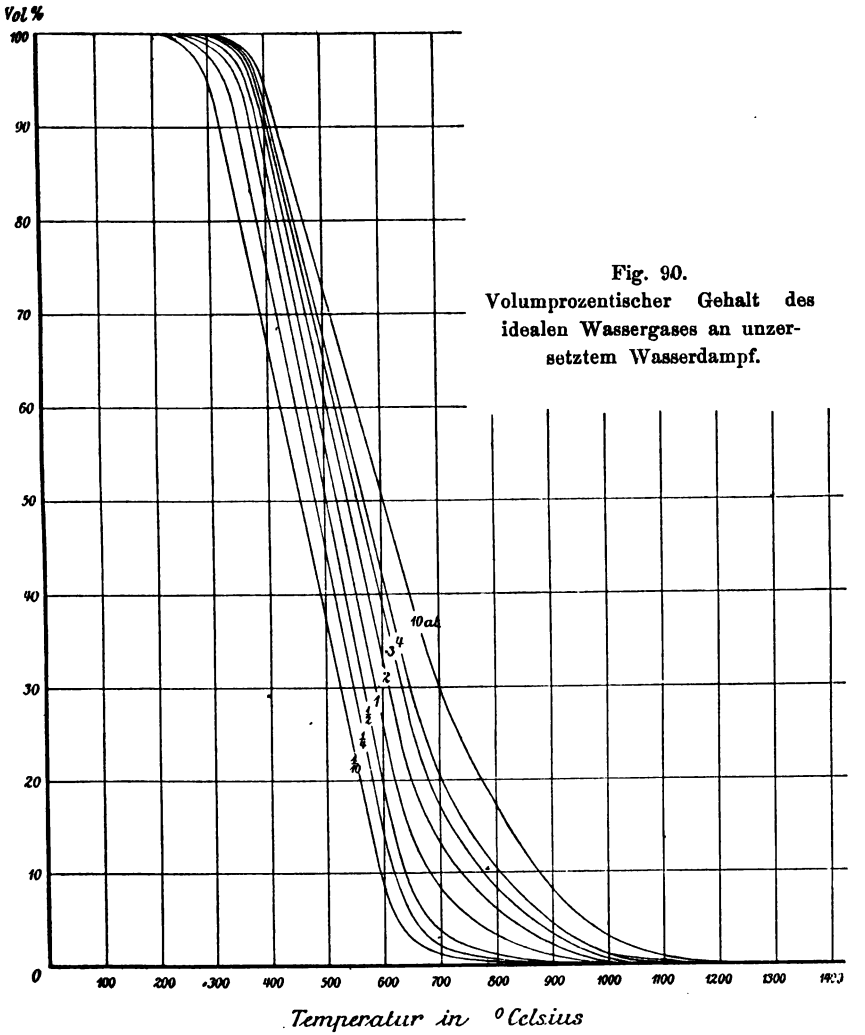
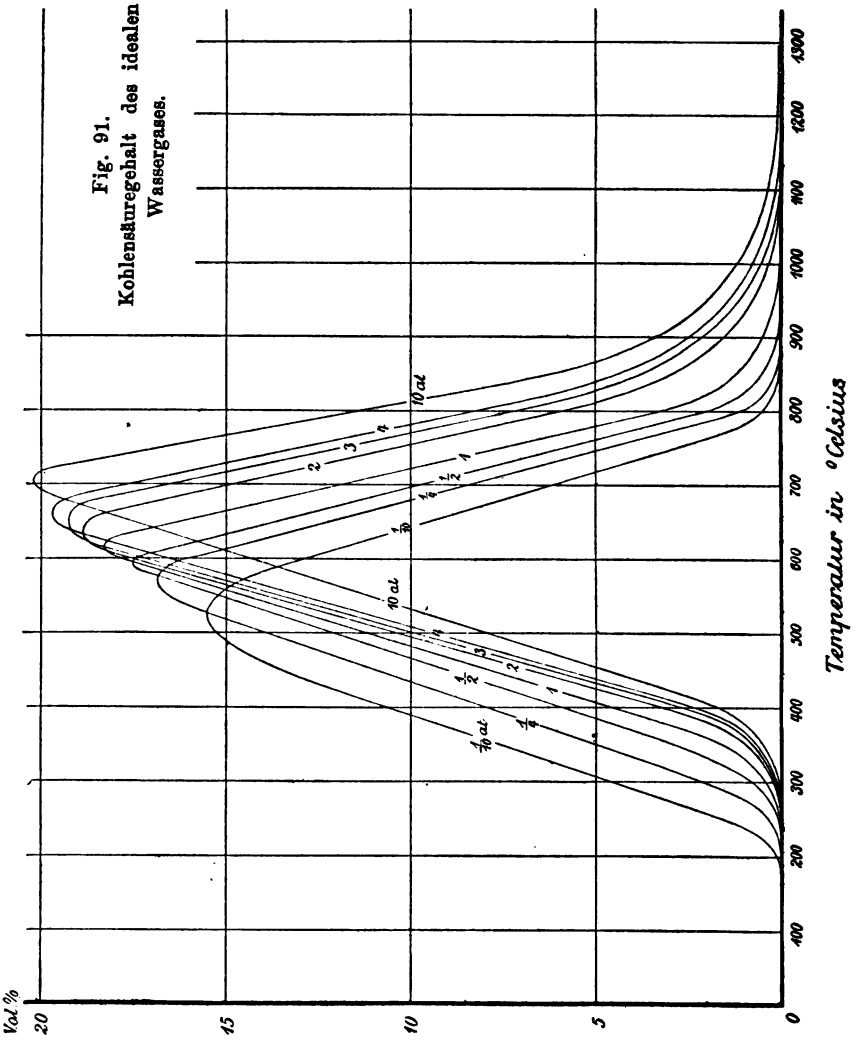


Fig. 90.
Volumprozentischer Gehalt des idealen Wassergases an unzersetztem Wasserdampf.

Der Gehalt des idealen Wassergases an unzersetztem Wasserdampf (Fig. 90) sinkt rapid mit der Vergasungstemperatur und steigt ziemlich langsam mit dem Drucke. Da hiedurch die Entzündbar-

Digitized by Google

keit des Gases wesentlich beeinträchtigt wird, darf man (um den Gehalt an Wasserdampf nicht erheblich über 10 Volumprozent steigen zu lassen) je nach dem Drucke (1 bis 10 Atmosphären) die



Vergasungstemperatur nicht unter etwa 700° bis 800° C sinken lassen.

Der Kohlensäuregehalt (Fig. 91) wirkt hauptsächlich dadurch schädlich, daß er eine ungünstige Ausnützung des Kohlenstoffes bedingt. Über-

Digitized by Google

dies aber verschlechtert er die Gase als nicht brennbare Beimengung und erniedrigt (ebenso wie der Wasserdampfgehalt) infolge seiner hohen, mit der Temperatur rasch wachsenden spezifischen Wärme, die Verbrennungstemperatur des Gases. Da er jedoch schon zwischen

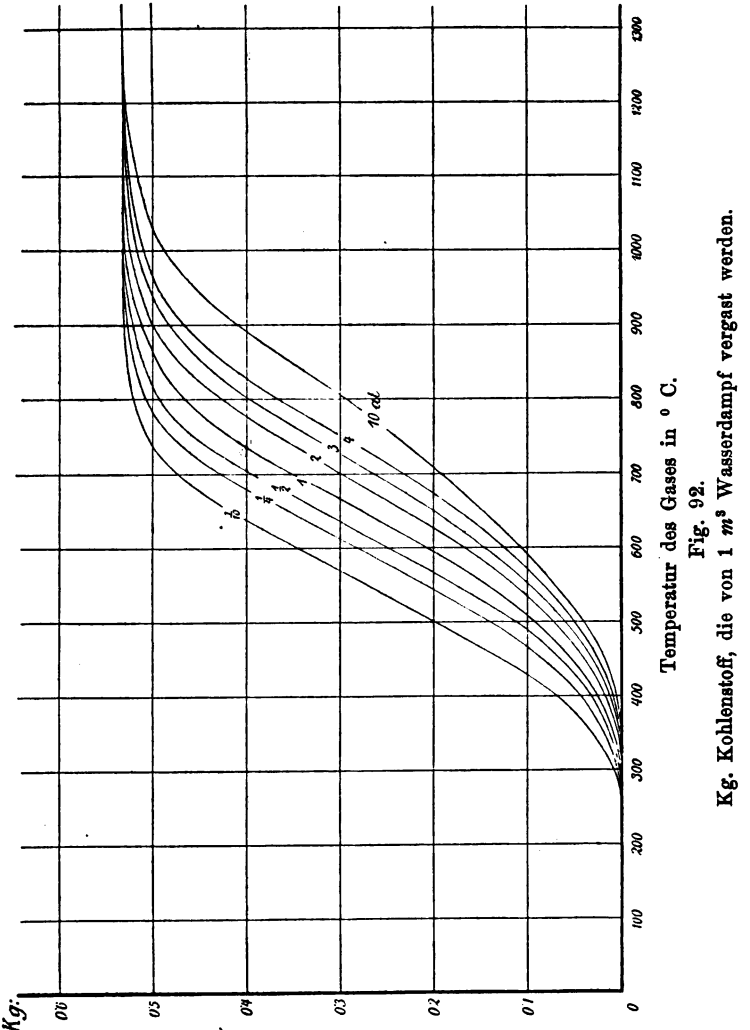


Fig. 92.
Kg. Kohlenstoff, die von 1 m^3 Wasserdampf vergast werden.

600° und 700° C nur mehr wenige Prozente beträgt, kommt er bei Beurteilung des Generatorgases wenig in Frage.

Hingegen ist es technisch wichtig, die Mengen von Kohlenstoff und Wasserdampf zu kennen, welche zur Bildung von 1 m^3 Wassergas erforderlich sind. Die betreffenden Daten sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Digitized by Google

Zur Bildung von 1 m^3 idealem Wassergas erforderliche Dampfmenge in m^3:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	0·8887	0·6050	0·5046	0·5000	0·5000	0·5000
0·25	0·9202	0·6507	0·5106	0·5000	0·5000	0·5000
0·5	0·9397	0·6820	0·5194	0·5000	0·5000	0·5000
0·75	0·9492	0·7065	0·5274	0·5000	0·5000	0·5000
1·0	0·9551	0·7211	0·5346	0·5000	0·5000	0·5000
1·5	0·9625	0·7419	0·5478	0·5033	0·5000	0·5000
2·0	0·9671	0·7560	0·5588	0·5033	0·5000	0·5000
2·5	0·9702	0·7668	0·5683	0·5055	0·5000	0·5000
3·0	0·9726	0·7755	0·5764	0·5092	0·5000	0·5000
4·0	0·9759	0·7890	0·5917	0·5094	0·5043	0·5000
5·0	0·9784	0·7990	0·6043	0·5115	0·5044	0·5000
10·0	0·9845	0·8280	0·6457	0·5217	0·5044	0·5000

1 m^3 Wasserdampf liefert daher m^3 ideales Gas:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	1·125	1·653	1·981	2·000	2·000	2·000
0·25	1·087	1·537	1·958	2·000	2·000	2·000
0·5	1·068	1·466	1·925	2·000	2·000	2·000
0·75	1·053	1·415	1·896	2·000	2·000	2·000
1·0	1·047	1·386	1·871	2·000	2·000	2·000
1·5	1·039	1·348	1·825	1·986	2·000	2·000
2·0	1·034	1·323	1·789	1·986	2·000	2·000
2·5	1·031	1·304	1·759	1·978	2·000	2·000
3·0	1·028	1·289	1·735	1·963	2·000	2·000
4·0	1·024	1·269	1·690	1·963	1·983	2·000
5·0	1·022	1·251	1·655	1·955	1·982	2·000
10·0	1·015	1·208	1·548	1·916	1·982	2·000

Diese letztere Tabelle gewinnt für die Praxis besonderen Wert, weil sie eine einfache Kontrolle des Generatorganges ermöglicht, indem sie die dem Verlaufe des Prozesses entsprechende ideale Vergasungs-

Digitized by Google

temperatur zu bestimmen erlaubt. Ist ferner noch der Gehalt des Gases an einem einzigen Gasbestandteile bekannt, z. B. von CO_2, der mittels eines automatischen Gasanalysenapparates, wie Ados und des von Strache leicht ermittelt werden kann, so läßt sich hieraus die ganze Gaszusammensetzung ableiten.

1 m^3 Wassergas enthält Gramme Kohlenstoff:

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	59·51	211·40	265·14	267·60	267·60	267·60
0·25	42·71	186·95	261·23	267·60	267·60	267·60
0·5	32·27	170·19	257·22	267·60	267·60	267·60
0·75	27·19	157·08	252·94	267·60	267·60	267·60
1·0	24·03	149·27	249·08	267·60	267·60	267·60
1·5	20·07	138·14	242·07	265·83	267·60	267·60
2·0	17·61	130·59	236·13	265·83	267·60	267·60
2·5	17·05	124·81	231·05	264·66	267·60	267·60
3·0	14·66	120·15	226·71	263·21	267·60	267·60
4·0	12·90	112·93	218·52	262·57	265·30	267·60
5·0	11·56	107·58	211·78	261·45	265·25	267·60
10·0	8·30	91·96	189·62	255·99	265·25	267·60

1 m^3 Wasserdampf vergast Gramme Kohlenstoff (Fig. 92):

Dampfdruck in Atm.	Vergasungstemperatur in ° C					
	400	600	800	1000	1200	1400
0·1	66·96	349·44	525·44	535·20	535·20	535·20
0·25	46·41	287·30	511·61	535·20	535·20	535·20
0·5	34·81	249·54	495·23	535·20	535·20	535·20
0·75	28·64	222·34	479·59	535·20	535·20	535·20
1·0	25·16	207·00	465·92	535·20	535·20	535·20
1·5	20·85	186·19	441·89	528·17	535·20	535·20
2·0	18·21	172·74	420·77	528·17	535·20	535·20
2·5	17·57	162·77	406·54	523·56	535·20	535·20
3·0	15·07	154·93	393·32	516·91	535·20	535·20
4·0	13·22	143·13	369·31	511·52	526·17	535·20
5·0	11·81	134·64	350·45	511·14	525·87	535·20
10·0	8·43	115·06	293·67	490·68	525·87	535·20

Digitized by Google

Wird der Wasserdampf des Gases — wie dies in der Praxis oft der Fall ist — kondensiert, so ändert sich natürlich seine Zusammensetzung und sein Brennwert entsprechend.

Die Berechnung seiner Zusammensetzung aus dem direkt bestimmten Kohlensäuregehalte ist hier sehr einfach. Ist nämlich der CO_2-Gehalt des trockenen Gases = c Volumprozent, so ist sein Gehalt an:

$$\text{Kohlenoxyd} = 50 - \tfrac{3}{2}\ c \text{ Volumprozent}$$
$$\text{Wasserstoff} = 50 + \tfrac{1}{2}\ c \quad \text{„}$$

Als Beispiel wählen wir das bei 800° C und 2·5 Atm. Dampfspannung gewonnene Gas. Ist der Kohlensäuregehalt zu 6·84 Volumprozent gefunden worden, so ist sein Gehalt an

$$CO = 50 - 1{\cdot}5 \times 6{\cdot}84 = 39{\cdot}74 \text{ Volumprozent}$$
$$H_2 = 50 + 0{\cdot}5 \times 6{\cdot}84 = 53{\cdot}42 \quad \text{„}$$

Die Tabellen auf den Seiten 317 und 318 enthalten die wichtigsten Daten über das trockene Wassergas.

Gegenüber den nassen Gasen, bei denen für einen und denselben Druck der Kohlensäuregehalt anfangs mit der Temperatur bis zu einem Maximum steigt, um später wieder abzunehmen, zeigen die trockenen Gase ein weit regelmäßigeres Verhalten: Mit steigender Temperatur sinkt bei konstantem Drucke ihr Kohlensäuregehalt, während sowohl Kohlenoxyd als Wasserstoff zunehmen. Bei konstanter Temperatur hingegen wächst mit dem Drucke der Kohlensäuregehalt, während jener an Wasserstoff und an Kohlenoxyd sich verringert.

Die folgende Tabelle enthält die technisch wichtigen Angaben über die aus 1 m^3 Wasserdampf gewinnbaren Mengen trockenen Gases:

Dampfspannung in Atm.	1 m^3 Wasserdampf liefert bei untenstehenden Temperaturen m^3 trockenes Wassergas					
	400° C	600° C	800° C	1000° C	1200° C	1400° C
0·1	0·373	1·518	1·972	2·000	2·000	2·000
0·25	0·259	1·304	1·939	2·000	2·000	2·000
0·5	0·192	1·184	1·889	2·000	2·000	2·000
0·75	0·160	1·082	1·845	2·000	2·000	2·000
1·0	0·141	1·021	1·807	2·000	2·000	2·000
1·5	0·117	0·934	1·736	1·978	2·000	2·000
2·0	0·102	0·876	1·679	1·978	2·000	2·000
2·5	0·092	0·831	1·630	1·965	2·000	2·000
3·0	0·084	0·796	1·589	1·943	2·000	2·000
4·0	0·074	0·743	1·516	1·940	1·971	2·000
5·0	0·066	0·702	1·457	1·927	1·969	2·000
10·0	0·047	0·588	1·268	1·863	1·969	2·000

Digitized by Google

1 m^3 trockenes Gas	Spannung des eingeblasenen Wasserdampfes in Atm.											
	0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0	5·0	10·0
						$t = 400^0$ C						
CO Volumprozent . .	0·72	0·50	0·30	0·26	0·20	0·18	0·18	0·15	0·14	0·12	0·11	—
CO_2 „ . .	32·85	33·00	33·13	33·16	33·20	33·21	33·21	33·23	33·24	33·25	33·26	33·33
H_2 „ . .	66·43	66·50	66·57	66·58	66·60	66·61	66·61	66·62	66·62	66·63	66·63	66·67
Brennbare Gase Volpr.	67·15	67·00	66·87	66·84	66·80	66·79	66·79	66·77	66·76	66·75	66·74	66·67
Heizwert	2054	2050	2046	2045	2044	2044	2044	2043	2043	2042	2042	2040
						$t = 600^0$ C						
CO Volumprozent . .	29·00	21·95	18·14	15·11	13·62	11·74	10·55	9·72	9·09	8·00	7·52	5·90
CO_2 „ . .	14·00	18·70	21·24	23·26	24·25	25·51	26·30	26·85	27·27	27·89	28·31	29·40
H_2 „ . .	57·00	59·31	60·62	61·31	62·13	62·75	63·15	63·43	63·64	64·00	64·16	64·70
Brennbare Gase Volpr.	86·00	81·26	78·76	76·42	75·75	74·49	73·70	73·15	72·73	72·00	71·68	70·60
Heizwert	2632	2487	2410	2338	2318	2279	2255	2238	2226	2203	2193	2160
						$t = 800^0$ C						
CO Volumprozent . .	49·20	48·29	46·91	45·66	44·60	42·65	41·06	39·74	38·61	36·09	34·88	29·76
CO_2 „ . .	0·53	1·14	2·06	2·89	3·60	4·90	5·96	6·84	7·59	8·94	10·08	13·49
H_2 „ . .	50·27	50·57	51·03	51·45	51·80	52·45	52·98	53·42	53·80	54·97	55·04	56·75
Brennbare Gase Volpr.	99·47	98·86	97·94	97·11	96·40	95·10	94·04	93·16	92·41	91·06	89·92	86·51
Heizwert	3044	3025	2997	2972	2950	2910	2906	2851	2828	2786	2752	2645

Digitized by Google

1 m^3 trockenes Gas	Spannung des eingeblasenen Wasserdampfes in Atm.											
	0·1	0·25	0·5	0·75	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	4·0	5·0	10·0
t = 1000° C												
CO Volumprozent. . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·62	49·62	49·32	49·07	48·92	48·68	47·55
CO_2 „ . . .	—	—	—	—	—	0·25	0·25	0·45	0·62	0·72	0·88	1·63
H_2 „ . . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·13	50·13	50·23	50·31	50·36	50·44	50·82
Brennbare Gase Volpr.	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	99·75	99·75	99·55	99·38	99·28	99·12	98·37
Heizwert	3060	3060	3060	3060	3060	3052	3052	3046	3041	3038	3033	3010
t = 1200° C												
CO Volumprozent. . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	49·62	49·62	49·62
CO_2 „ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·25	0·25	0·25
H_2 „ . . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·13	50·13	50·13
Brennbare Gase Volpr.	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	99·75	99·75	99·75
Heizwert	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3052	3052	3052
t = 1400° C												
CO Volumprozent. . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00
CO_2 „ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_2 „ . . .	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00	50·00
Brennbare Gase Volpr.	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Heizwert	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060	3060

Digitized by Google

Die günstigsten Bedingungen zur Erzeugung von trockenem Wassergas sind also dieselben, wie für die Darstellung von nassem Gas.

Wir haben bisher den Fall besprochen, daß im Wassergasgenerator tatsächlich der Gleichgewichtszustand erreicht worden sei. Wir wollen nun auch jenen in der Praxis nicht selten vorkommenden Fall ins Auge fassen, wo das Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

Bläst man Wasserdampf durch eine Schicht glühender Kohlen, so wird offenbar an der Berührungsfläche zwischen Dampf und Kohle die Reaktion vollkommen verlaufen, d. i. in kurzer Zeit Gleichgewicht eintreten. Beim Weiterstreichen des Gasstromes wird derselbe nun in zweierlei Weise eine Veränderung erleiden können. Einerseits wird teils durch Diffusion, teils durch mechanische Mischung eine Reaktion zwischen den inneren, wasserdampfreicheren Schichten des Gasstromes und der Außenschicht eintreten; anderseits wird aber auch das Gleichgewicht in der Außenschicht dadurch eine Störung erleiden, daß dieselbe mit anderen Kohlenpartien in Berührung tritt. Strömt das Gas von kälteren zu heißeren Kohlenschichten (Gegenstrom), so wird anfangs in der Außenschicht ein kohlensäurereicheres Gas entstehen, das später mit heißerer Kohle in Berührung kommend, im stande ist, neue Kohlenmengen zu oxydieren und sich daher immer mehr an Kohlenoxyd anreichert. Strömt hingegen umgekehrt der Dampf von den heißesten zu immer kälteren Kohlenschichten (Parallelstrom), so wird sich anfangs in der Außenschicht ein kohlenoxydreiches Gas bilden, und im Weiterstreichen wird sein Kohlenoxydgehalt ab-, sein Kohlensäuregehalt aber zunehmen müssen.

Wir wollen nun nochmals die Reaktion zwischen der äußeren Gasschicht und dem inneren Dampfstrome betrachten. Arbeiten wir nach dem Gegenstromprinzipe, so kann der Wasserdampf des Innenraumes auf die äußere Gasschicht nur in der Weise chemisch einwirken, daß CO zu CO_2 oxydiert und H_2 frei wird. Der Brennwert des Gases bleibt somit — vorausgesetzt, daß die Temperatur konstant bleibt oder sinkt (was ja möglich ist, weil die Außenschicht des Gasstromes wärmer sein wird als der eingeblasene Dampf) — ungeändert. Steigt aber die Durchschnittstemperatur des Gasstromes, was ja, da das Gas in immer heißere Partien des Generators strömt, wahrscheinlich ist, so nimmt diese Reaktion ab, und tatsächlich eintretende Verbesserung des Gases ist dann nur durch die Oxydation glühender Kohle durch die Kohlensäure und den Wasserdampf der Außenschicht, sowie den nach außen diffundierenden Wasserdampf zu erklären.

Digitized by Google

Arbeiten wir jedoch nach dem Parallelstromprinzipe, so wird die anfangs gebildete heiße Außenschicht kräftig auf den Wasserdampf reagieren (die Diffusion wird übrigens auch ebenso, wie die Reaktionsgeschwindigkeit, wegen der höheren Temperatur größer sein) und es wird das Gas gleichfalls ohne nennenswerte Änderung seines Brennwertes an Wasserstoff reicher, an Kohlenoxyd aber ärmer werden. Eine Verbesserung der Gasqualität tritt hier, ebenso, wie früher, durch Einwirkung des nach außen diffundierenden Wasserdampfes auf die glühenden Kohlen ein. Anderseits aber wirkt der Umstand auf die Gasqualität ungünstig, daß derselbe mit immer kälteren Kohlen in Berührung kommt und daher immer mehr Kohlensäure gebildet wird.

Erstere Art des Gasens ist offenbar vorteilhafter, um so mehr, als hiebei auch der Dampf-, bezw. Gasstrom allmählich vorgewärmt wird.

Betrachten wir die durchschnittliche Zusammensetzung des Wassergases, im Falle der Gleichgewichtszustand nicht erreicht würde, so finden wir in demselben unter allen Umständen zwischen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff die Beziehung, daß das Wasserstoff-Gasvolum gleich ist der Summe von Kohlenoxydvolum und doppeltem Kohlensäurevolum. Daneben findet sich natürlich noch Wasserdampf. Die Zusammensetzung des nassen Wassergases sowohl, wie diejenige des trockenen, wird also unter allen Umständen einem Gleichgewichte entsprechen, das aber bei gleicher Dampfspannung einer anderen (der „idealen“) Vergasungstemperatur zukommt, die natürlich, ebenso, wie beim Luftgas, niederer, als die wirkliche Vergasungstemperatur liegen wird.

Dr. Hugo Strache und R. Jahoda haben den Einfluß von Schichthöhe, Wind- und Dampf-Geschwindigkeit auf den Verlauf des Prozesses beim Warmblasen und beim Vergasen studiert, und hiebei folgendes gefunden:

Beim Warmblasen entsteht im Anfang (wenn die Temperatur des Brennstoffes noch nieder ist) fast nur Kohlensäure und kein Kohlenoxyd, während mit steigender Temperatur die Bildung von Kohlenoxyd zunimmt. Es handelt sich hier eben um das schon früher besprochene Gleichgewicht:

$$2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

Da aber von einem bestimmten Luftvolum bei der Bildung von Kohlensäure weniger Kohlenstoff aufgenommen wird, als bei der Bildung von Kohlenoxyd, so ist der Brennstoffverbrauch zu Beginn des Blasens weit kleiner, als später, während die pro Minute entwickelte Wärmemenge zu Beginn weit größer ist, als später.

Digitized by Google

Der Wärmeverlust durch das warm abziehende Generatorgas wächst natürlich mit der Temperaturerhöhung. Die im Generator aufgespeicherte Wärme ist offenbar die Differenz aus der entwickelten Wärme und dem Wärmeverlust. Den Quotienten aus aufgespeicherter Wärme und verbrauchter Kohlenstoffmenge nennt Strache den „Nutzeffekt beim Warmblasen". Er ist im Anfange des Blasens (bei niederer Temperatur) hoch und fällt mit steigender Temperatur und wachsendem Brennmaterialverbrauche.

Kohlensäuregehalt*) und Nutzeffekt beim Warmblasen erreichen im Durchschnitte bei der Temperatur von:

625° C	80%	Nutzeffekt	18 %	CO_2-Gehalt	
672° C	70%	„	16 %	„	„
929° C	40%	„	7·6%	„	„
1300° C	30%	„	4·6%	„	„

Der Gesamt-Nutzeffekt für eine bestimmte Blasezeit fällt rapid zwischen 650 und 900°; es ist daher günstig, die Temperatur des Generators nicht über 900° zu steigern.

Die Wärmeverluste beim Warmblasen lassen sich zum großen Teile zur Vorwärmung des Wasserdampfes ausnützen (natürlich nur bei Erzeugung von reinem Wassergas).

Die Wärmeverluste beim Gasen (Dampfblasen) sind von der Dampfgeschwindigkeit und der Temperatur des Generators abhängig. Zu geringe Dampfgeschwindigkeit gibt eine geringe Gasmenge und daher verhältnismäßig großen Wärmeverlust durch Ausstrahlung; eine zu große Dampfgeschwindigkeit hingegen wirkt wegen des unzersetzt durchgehenden Wasserdampfes (nicht erreichter Gleichgewichtszustand) ungünstig. Da der Wasserdampf eine hohe spezifische Wärme besitzt, werden in letzterem Falle dem Generator große Wärmemengen nutzlos entführt.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich:

1. daß sowohl die unzersetzt durchgehende Dampfmenge, als der CO_2-Gehalt des Gases bei bestimmter Temperatur des Generators mit zunehmender Dampfgeschwindigkeit stark zunimmt, und zwar Kohlensäure und Dampf in ähnlicher Weise;

2. daß sowohl der Dampfgehalt als der Kohlensäuregehalt des Rohgases mit zunehmender Temperatur bei gleichbleibender Dampfgeschwindigkeit abnimmt, und

3. daß Kohlensäure- und Dampfgehalt auch bei niedrigen Temperaturen durch Verringerung der Dampfgeschwindigkeit auf ein Minimum herabgedrückt werden können.**)

*) Der CO_2-Gehalt ist hier natürlich größer, als dem Gleichgewichtszustande entsprechen würde.

**) Der Grenzwert entspricht dem erreichten Gleichgewichtszustande.

Digitized by Google

Der Nutzeffekt beim Gasen berechnet sich aus dem Kohlenstoff-Verbrauche beim Gasen, dem Wärmeverlust des Generators und dem Heizwert des erzeugten Wassergases. Der Wärmeverlust setzt sich zusammen aus der Bildungswärme, der Eigenwärme des erzeugten Wassergases und des unzersetzt durchgehenden Dampfes, sowie der Wärmeausstrahlung des Generators. Es ergibt sich für jede Temperatur eine bestimmte Dampfgeschwindigkeit, bei welcher das Maximum des Nutzeffektes erreicht wird. Die Höhe dieses Maximums schwankt zwischen 87% und 93%.

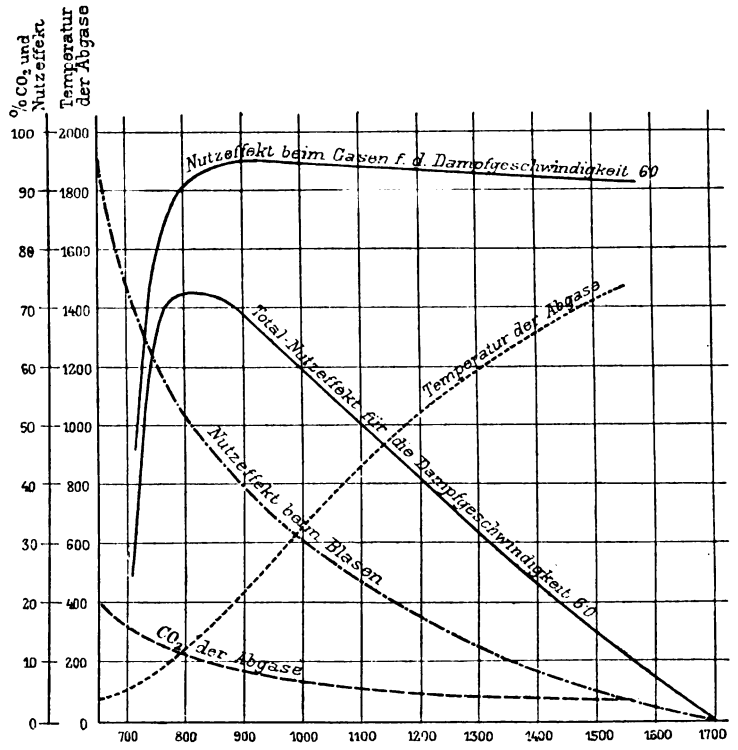


Fig. 93.
(Nach Strache und Jahoda.)

Aus dem Kohlenstoffverbrauche beim Blasen und beim Gasen und aus dem Wärmeverluste beim Blasen und beim Gasen läßt sich der Gesamt-Nutzeffekt für jede bestimmte Dampfgeschwindigkeit berechnen. Er ändert sich ähnlich, wie der Nutzeffekt beim Gasen.

Digitized by Google

Fig. 93 zeigt diese Verhältnisse für eine bestimmte Geschwindigkeit im Diagramme.

Auch die Totalnutzeffekte zeigen bei einer ganz bestimmten Dampfgeschwindigkeit ein Maximum, dieses beträgt

bei 780° C . . . . 72·5%
„ 860° C 77%

Übungsthemen:

Hier können analoge Versuche, wie beim Generatorgase, angestellt werden.

XXII. Kapitel.

Mischgas, Gichtgase und regenerierte Verbrennungsgase.

Die Darstellung von reinem Wassergas bietet allerdings den Vorteil, ein Gas von hohem absolutem und pyrometrischem Heizeffekte zu erhalten, was für gewisse Zwecke von Wichtigkeit sein kann.

Abgesehen davon, daß dieses Gas nur auf Kosten fremder Energie (zur Zersetzung des Wasserdampfes) und mit Anwendung eines Dampfkessels (dessen Anlage- und Betriebskosten ja auch in Rechnung fallen) gewonnen werden kann, und daß das beim Anheizen (Blasen) entstehende (bei rationellem Betriebe kohlensäurereiche) Luftgas nicht direkt, sondern nur für Nebenzwecke (Erhitzen des Wasserdampfes, etc.) benützt werden kann, bietet dieser Prozeß noch folgende zwei Nachteile:

1. Einen intermittierenden Prozeß (Zwei-Phasen-Prozeß), der schwieriger zu leiten ist und kompliziertere Umsteuerungsvorrichtungen erforderlich macht, deren Anschaffung, Erhaltung und Wartung Kosten verursacht, und

2. eine ansehnliche Vergrößerung der Anlage, da, um in einer bestimmten Zeit eine gewisse Gasmenge zu erhalten, mindestens zweimal so viele Generatoren erforderlich sind, als bei kontinuierlichem Betriebe.

Man verfiel daher auf den Gedanken, die beiden Prozesse des Anheizens und der Wassergaserzeugung gleichzeitig nebeneinander in einem und demselben Generator durchzuführen, wodurch man das sogenannte Mischgas oder Dowsongas erhält.

Digitized by Google

Da man hiebei Gas von möglichst hohem Heizwert gewinnen will, wird man im allgemeinen trachten, möglichst wenig Kohlensäure zu erzeugen. Doch erfordert auch dieser Umstand Überlegung, weil mit abnehmendem Kohlensäuregehalte der Stickstoffgehalt des Gases wesentlich zunimmt, wodurch der pyrometrische und absolute Heizeffekt des Gases (letzterer pro Volumseinheit gerechnet) herabgedrückt wird.

Wir wollen uns hier darauf beschränken, die idealen Fälle zu betrachten.

Wie wir gesehen haben, gibt der Prozeß:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

für je 12 *g* Kohlenstoff, die vergast werden, eine Wärmeabnahme von — 42900 Kalorieen, während der Prozeß:

$$C + \tfrac{1}{2}(O_2) = CO$$

für je 12 *g* Kohlenstoff einen Wärmegewinn von + 21100 Kalorieen liefert.

Wenn wir somit die Temperatur des Generators konstant erhalten wollen, so müssen wir — wenn wir von allen sonstigen Wärmeverlusten absehen — durch den zweiten Prozeß so viel Wärme entwickeln, als der erste verbraucht. Wir werden somit auf ein Atom Kohlenstoff, das wir mit Wasserdampf vergasen, rund zwei Atome Kohlenstoff mit Luft vergasen müssen. Dies führt zu der idealen Bedingungsgleichung:

$$3\,C + H_2O + O_2 + 4\,N_2 = 3\,CO + H_2 + 4\,N_2$$

was der folgenden volumprozentischen Zusammensetzung des Mischgases entspricht:

Kohlenoxyd	37·5	Volumprozent
Wasserstoff	12·5	„
Stickstoff	50·0	„
	100·0	Volumprozent

Anderseits sind bei dem Prozesse:

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$$

für je 12 *g* Kohlenstoff 40400 cal. durch den Luftgasprozeß aufzubringen. Es kommen also auch hier auf je ein Atom Kohlenstoff, das mit Wasserdampf vergast wird, rund zwei Atome Kohlenstoff, die mit Luft vergast werden müssen. Die ideale Umsetzungsgleichung ist somit:

$$3\,C + 2\,H_2O + O_2 + 4\,N_2 = CO_2 + 2\,H_2 + 4\,N_2 + 2\,CO,$$

was als ideale volumprozentische Zusammensetzung dieses Gases ergibt:

Digitized by Google

Kohlensäure	11·1	Volumprozent
Kohlenoxyd	22·2	„
Wasserstoff	22·2	„
Stickstoff	45·5	„
	100·0	Volumprozent

Dort, wo man nicht mit reinem Kohlenstoff, sondern mit natürlichen festen Brennstoffen arbeitet, kommen hiezu noch die Destillationsprodukte derselben, wodurch der Stickstoffgehalt der Gase noch weiter erniedrigt wird.*)

Ferner aber wird in allen diesen Fällen wegen des Gleichgewichtes

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

noch eine gewisse Menge Wasserdampf hinzutreten, die unter Umständen recht bedeutend sein, ja sogar die Verwendbarkeit des Mischgases in Frage stellen kann.

Eine eingehendere Behandlung der sehr komplizierten Theorie des Mischgasprozesses würde hier zu weit führen.

Wir haben schon früher erwähnt, daß der Mischgasprozeß eigentlich darauf hinaus läuft, einen Teil des zu vergasenden Kohlenstoffes mit Luftsauerstoff, einen anderen aber mit dem Sauerstoff eines Oxydes (das Wasser) zu verbrennen. Dies geschieht auch beispielsweise im Eisenhochofen (und in anderen Schachtöfen). Hier wirkt neben dem Luftsauerstoff der Sauerstoff des Eisenoxydes auf die Kohlen oxydierend, und zwar vorherrschend nach der Gleichung:

$$3\,C + Fe_2O_3 = 2\,Fe + 3\,CO$$

obwohl auch die Reaktion

$$3\,C + 2\,Fe_2O_3 = 4\,Fe + 3\,CO_2$$

nicht ausgeschlossen ist. Da diese Gase aus dem oberen Teile der Schachtöfen, die man Gicht heißt, entweichen, werden sie Gichtgase genannt.

Die normale Zusammensetzung der Hochofengichtgase schwankt etwa zwischen folgenden Grenzen:

			Mittel	
Kohlensäure	5 —16	Volumprozent	12	Volumprozent
Kohlenoxyd	20 —32	„	24	„
Wasserstoff	0·1— 4·5	„	2	„
Methan	0·2— 2·5	„	2	„
Stickstoff	56 —63	„	60	„

*) Infolge der unvermeidlichen Wärmeverluste wird es übrigens in praxi nötig sein, auf ein Atom zu Wassergas umzuwandelnden Kohlenstoff mehr als zwei Atome Kohlenstoff auf Luftgas zu verarbeiten. In der Praxis hat sich ergeben, daß auf ein Volum Wassergas drei bis fünf Volum Luftgas erzeugt werden müssen.

Digitized by Google

Sie haben daher einen ziemlich hohen Heizwert. Ihr Wasserstoffgehalt stammt von der Luftfeuchtigkeit, die durch die Kohlen zerlegt wird, der Methangehalt dürfte, da man zur Beschickung der Hochöfen Koke oder (seltener) Holzkohle verwendet, auf direkte Synthese zurückzuführen sein. Da — wie schon erwähnt — hier ein erheblicher Teil des in den Gichtgasen enthaltenen Sauerstoffes nicht aus Luft, sondern aus den Erzen stammt, müssen dieselben bedeutend weniger Stickstoff enthalten als das Luftgas; daß sie auch noch Kohlensäure enthalten, wird einerseits durch die Gleichgewichtsverhältnisse (in den kälteren Partien des Hochofens zerfällt ein Teil des Kohlenoxydes nach der Gleichung $2\,CO = CO_2 + C$), anderseits durch den Reduktionsvorgang ($3\,CO + Fe_2O_3 = 3\,CO_2 + 2\,Fe$) erklärt.

Ebenso, wie man den Sauerstoff des Wassers oder der Metalloxyde zur teilweisen Oxydation von Kohlenstoff benützt, kann man auch den Sauerstoff der Kohlensäure zur Verbrennung von Kohlenstoff anwenden:

$$C + CO_2 = 2\,CO.$$

Man kann dies bewerkstelligen, indem man kohlensäurereiche Gase durch eine Schicht glühender Kohlen streichen läßt, und bezeichnet den Vorgang als Regeneration. Als solche zu regenerierende Gase empfehlen sich die Gase von Kalköfen, Verbrennungsgase und die eben besprochenen Gichtgase. Namentlich letztere scheinen wegen ihres niederen Stickstoffgehaltes hiezu besonders geeignet.

Würde es uns gelingen, auf diese Weise den ganzen Kohlensäuregehalt eines Gichtgases der oben gegebenen mittleren Zusammensetzung zu Kohlenoxyd zu reduzieren, so erhielte man ein Gas von folgender Zusammensetzung

$$\text{Stickstoff} = \frac{60}{1{\cdot}12} = 53{\cdot}58 \text{ Volumprozent}$$

$$\text{Kohlenoxyd} = \frac{24 + 2 \times 12}{1{\cdot}12} = 42{\cdot}86 \text{ „}$$

$$\text{Methan} = \frac{2}{1{\cdot}12} = 1{\cdot}78 \text{ „}$$

$$\text{Wasserstoff} = \frac{2}{1{\cdot}12} = 1{\cdot}78 \text{ „}$$

dessen Brennwert natürlich bedeutend höher wäre, als der des ursprünglichen Gichtgases.

Wie sieht es nun mit dem Wärmebedarf für die fragliche Umsetzung aus?

Der Vorgang:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

Digitized by Google

ist mit einem Wärmeabgange von $97600 - 2 \times 26100 = -45400$ cal. verbunden. Wollen wir denselben, wie früher beim Mischgase, durch den Prozeß

$$C + O = CO + 21100 \text{ cal.}$$

hereinbringen, so müssen wir auf je 1 Mol in den Gasen enthaltene Kohlensäure $\frac{45 \cdot 4}{21 \cdot 1}$ oder nahezu 2 Atome Kohlenstoff in Luftgas verwandeln. Wir kommen also so ziemlich auf dieselben Verhältnisse wie beim Wassergas (und werden also auch, wie dort, in Wirklichkeit statt 2 Molen 3 bis 5 Mole Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrennen müssen). Gehen wir von der Voraussetzung aus, daß wir auf 1 Mol CO_2 je 2 Mole CO durch direkte Verbrennung gewinnen müssen, so erhalten wir folgende theoretische Zusammensetzung des regenerierten Gichtgases:

$$\text{Stickstoff} = \frac{60 + 45 \cdot 14}{1 \cdot 81} = 58 \cdot 06 \quad \text{Volumprozent}$$

$$\text{Kohlenoxyd} = \frac{24 + 4 \times 12}{1 \cdot 81} = 39 \cdot 74 \quad \text{„}$$

$$\text{Methan} = \frac{2}{1 \cdot 81} = 1 \cdot 10 \quad \text{„}$$

$$\text{Wasserstoff} = \frac{2}{1 \cdot 81} = 1 \cdot 10 \quad \text{„}$$

In Wirklichkeit wird man aber wegen der unvermeidlichen Wärmeverluste, wie schon erwähnt, eine noch größere Menge von Kohle mit Luft verbrennen müssen. Wären dies pro Mol zu reduzierende Kohlensäure 3 Grammatome Kohlenstoff, so erhielte man ein Gas von folgender theoretischer Zusammensetzung:

$$\text{Stickstoff } \frac{60 + 67 \cdot 71}{2 \cdot 16} = 59 \cdot 21 \quad \text{Volumprozent}$$

$$\text{Kohlenoxyd } \frac{24 + 36 + 24}{2 \cdot 16} = 38 \cdot 93 \quad \text{„}$$

$$\text{Methan } \frac{2}{2 \cdot 16} = 0 \cdot 93 \quad \text{„}$$

$$\text{Wasserstoff } \frac{2}{2 \cdot 16} = 0 \cdot 93 \quad \text{„}$$

In Wirklichkeit wäre dieses Ergebnis jedoch nur bei genügend hoher Vergasungstemperatur zu erreichen, da andernfalls unregenerierte Kohlensäure zurückbleiben müßte.

Zur praktischen Verwendung ist diese Methode nicht gelangt.

Digitized by Google

Übungsthemen:

Darstellung von Mischgas in ähnlicher Weise, wie bei den vorhergehenden beiden Übungen.

Einwirkung von Luft und Kohlensäure auf eine Schicht glühender Kohlen.

XXIII. Kapitel.

Apparate zur technischen Gewinnung von Heizgasen.

(Generatorenanlagen.)

Die Apparate, deren man sich zur technischen Gewinnung von Heizgasen bedient, nennt man Gasgeneratoren, oder kurz Generatoren (französisch gazogène, englisch producer); daneben kommt auch noch die Bezeichnung Gaserzeuger, oder (nach Wedding's Vorschlag) Gaser vor. Es sind dies im allgemeinen mit feuerfestem Material ausgekleidete Hohlräume, die mit Kohlen (beziehungsweise mit Holz oder Torf) gefüllt werden, und durch welche Verbrennungsluft, oder Dampf, oder gleichzeitig Luft und Dampf meist in der Richtung von unten nach aufwärts passiert.

Hat man es mit Generatoren zur Erzeugung von Luftgas zu tun, so kann die Bewegung der Gasmassen im Generator entweder bloß durch Zug (also mittels einer Esse) oder durch Druck (mittels eines Gebläses) bewerkstelligt werden. Man unterscheidet daher Zug- und Gebläse-Generatoren. Letztere müssen natürlich unten geschlossen sein.

Wir wollen zunächst die Generatoren für die Luftgaserzeugung besprechen.

Die Luftgasgeneratoren sind offenbar ursprünglich aus den Treppenrostfeuerungen (siehe später) entstanden, und waren anfangs unmittelbar an den Ofen angebaut, für welchen sie das Heizgas liefern sollten (Halbgasfeuerungen). Diese Entwicklung zeigt sich deutlich an den folgenden Typen:

Fig. 94. Generator von Boëtius. Der Generatorraum G ist gegen die Feuerung zu durch eine vertikale, gegen außen zu aber durch eine geneigte Mauer begrenzt, welch letztere als Rutschfläche für die chargierten Kohlen dient. Die Füllöffnung a kann mittels des Schiebers s s geschlossen werden. Die geneigte Vorderwand wird von einer Eisenarmierung b getragen. In derselben ist

Digitized by Google

eine Schüröffnung angebracht, durch welche Luft in den Generator treten kann. Nach unten ist der Generatorraum G vom Aschenfall A durch den schiefen Rost r r getrennt. Die in der Rückwand wie in der Generatordecke angebrachten Kanäle c gestatten ein Vorwärmen der zur Feuerung tretenden Verbrennungsluft.

Fig. 95—96. Doppelgenerator von Boëtius. Derselbe ist aus dem vorigen dadurch entstanden, daß zwei Generatoren mit den Rückwänden aneinander gestoßen und die Zwischenwand weggelassen wurde. Hiedurch wird nicht nur Mauerwerk erspart, sondern auch die Wärmestrahlung an der Rückwand vermieden, wobei freilich (übrigens zum Vorteile des Generatorbetriebes) auf das Vorwärmen der Verbrennungsluft an dieser Stelle verzichtet werden mußte. Die Luftkanäle sind daher hier in die Seitenwände verlegt. Aus naheliegenden Gründen wurde der schiefe Rost durch einen Planrost ersetzt. R ist der Rost, c sind die Luftkanäle.

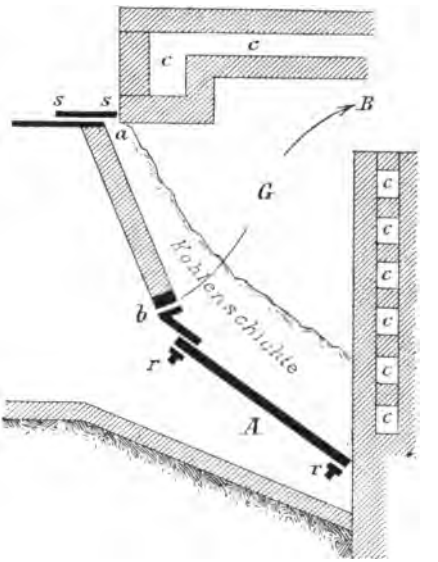


Fig. 94.
Gasgenerator von Boëtius.

Geräumiger als die Vorigen sind die Bicheroux-Generatoren (Fig. 97 und 98), die entweder mit Treppenrost T und

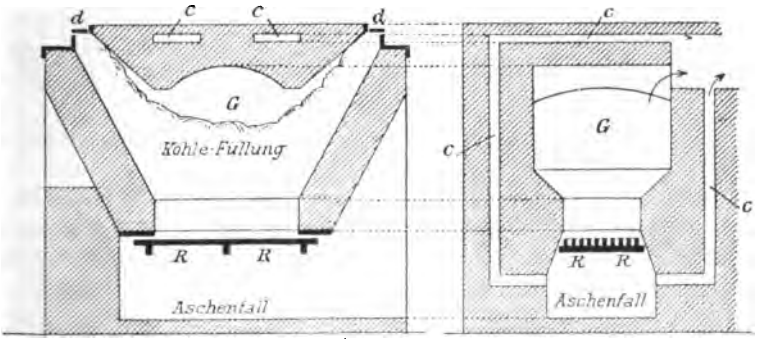


Fig. 95. Fig. 96.
Doppelgenerator von Boëtius.

Digitized by Google

schiefem Rost R, oder mit einem Planrost r abgeschlossen sind. f ist die Füllöffnung. Sie sind gleichfalls gewöhnlich unmittelbar an die Feuerung angebaut.

Sehr verbreitet sind die Schachtgeneratoren von Wilhelm und Friedrich Siemens. Sie werden getrennt von dem mit den Gasen zu heizenden Ofen erbaut. Um Wärmeverluste möglichst zu vermeiden und auch an Mauerwerk zu sparen, werden sie oft

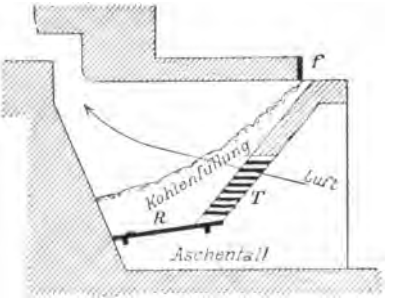


Fig. 97.

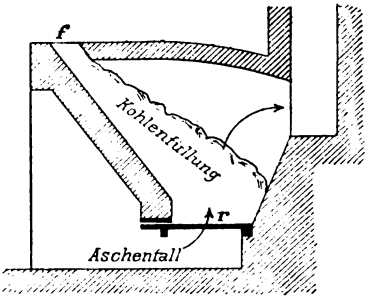


Fig. 98.

Bicheroux-Generatoren.

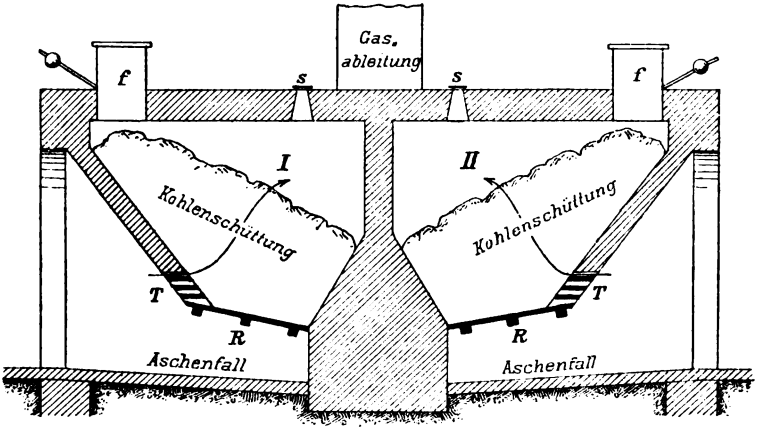


Fig. 99. Siemens-Generatoren.

in die Erde gebaut, und mehrere in Reihen nebeneinander oder im Viereck aneinander geschlossen. Fig. 99 und 100 zeigen eine Anlage der letzteren Art im Aufriß und Grundriß. Erstere Figur zeigt zwei mit der Rückwand aneinander stoßende Generatoren (I und II) im Vertikalschnitt. Unten sind dieselben mittels eines Treppenrostes T und eines schiefen Rostes R abgeschlossen. Der Grundriß zeigt die vier Generatoren I, II, III und IV ins Viereck gestellt. f sind die

Digitized by Google

Füllschächte, deren 2 für je einen Generator vorhanden sind, s sind Schürlöcher, die mit einem Deckel oder Pfropf verschlossen werden können. Alle vier Generatoren haben einen gemeinsamen Gasabzug. Die Rückwand der Generatoren ist hier schief angeordnet, damit die Luft nicht längs derselben, wo sie — wenn sie vertikal stünde —

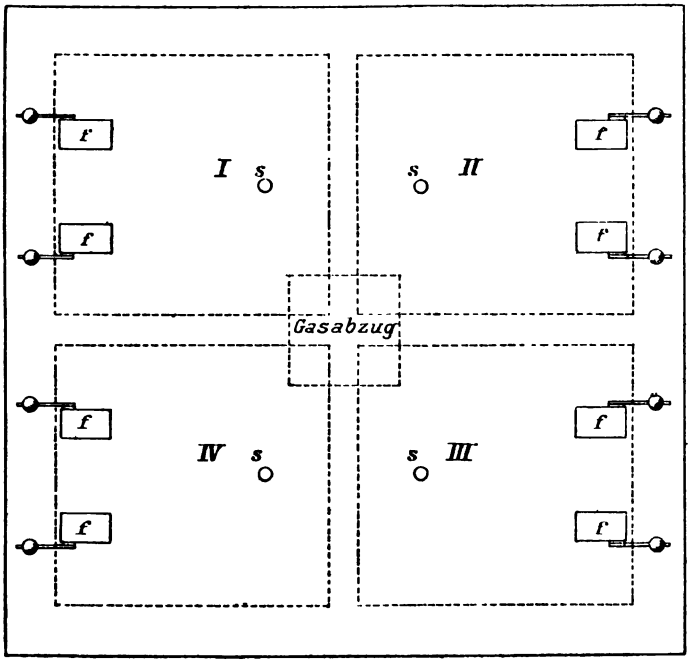


Fig. 100. Siemens-Generatoren.

infolge der lockeren Lage der Kohlen den geringsten Widerstand fände, aufsteigen kann. Die Haupt-Zugrichtung ist hier, wie in allen übrigen Figuren, durch Pfeile angedeutet.

Eine eigentümliche Einrichtung besitzen die Füllschächte (in Fig. 101 im Detail dargestellt). Sie haben in der Mitte eine Klappe, die durch einen mit Gegengewicht versehenen Hebelsarm verschlossen gehalten wird. Überdies sind sie oben mit einem übergreifenden Deckel verschlossen, dessen Rand in einer mit Sand oder Ton gefüllten Rinne ruht, wodurch gasdichter Verschluß

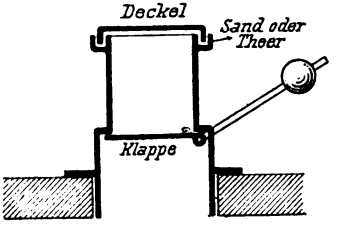


Fig. 101.
Füllschacht mit Klappe.

Digitized by Google

erzielt wird. Um den Generator mit frischer Kohle zu beschicken, entfernt man diesen Deckel und füllt die Kohlen auf die geschlossene Klappe in den Füllschacht. Nun wird der Deckel aufgesetzt und die Klappe gesenkt, wodurch die Kohlen in den Generatorraum stürzen. Hiedurch werden Gasausströmungen während des Beschickens vermieden.

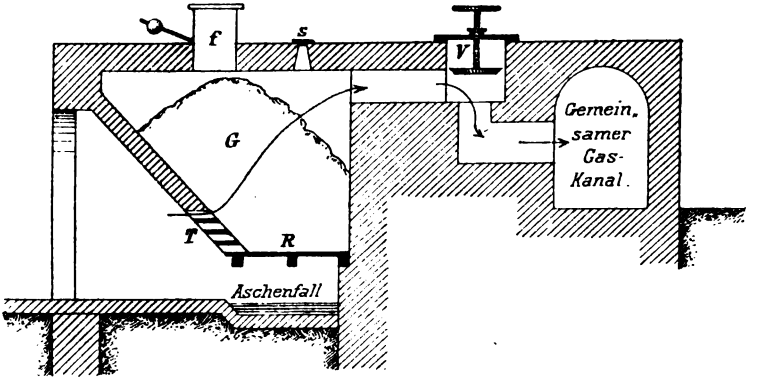


Fig. 102. Siemens-Generator von Neuberg.

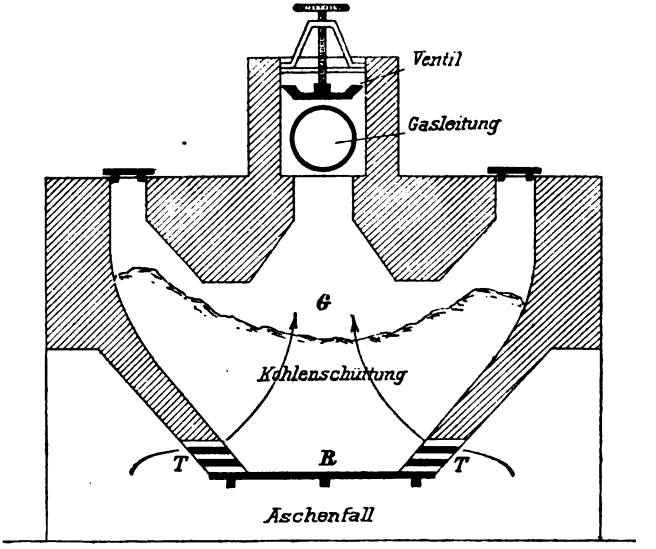


Fig. 103. Siemens-Doppelgenerator.

Um die Schütthöhe der Kohlen (die ja hier in der Richtung der Pfeile zu messen ist) zu vergrößern, hat man den Füllschacht an manchen Orten (z. B. in Neuberg) mehr gegen die Mitte des

Digitized by Google

Generators gerückt (Fig. 102). Zur Verhinderung des Aufsteigens von Luft an der (hier vertikalen) Hinterwand des Generators hat letzterer hier einen Absatz erhalten. Unten ist der Generator durch einen Treppenrost und einen Planrost abgeschlossen. Um endlich dort, wo mehrere Generatoren in einen gemeinsamen Gaskanal münden, jeden einzelnen derselben nach Bedarf (wegen Reparaturen, etc.) ausschalten zu können, dienen Ventile (wie V in Fig. 102) oder Schieber. Der Aschenfall ist hier überdies vertieft, um Wasser aufzunehmen, das durch den heißen Rostdurchfall verdampft wird, und so die Qualität des Generatorgases verbessert (Mischgas).

Im vorigen Beispiele waren vier Siemens-Generatoren so angeordnet, daß je zwei neben-, und zwei gegeneinander gestellt waren. Läßt man bei letzteren die Zwischenwand weg, so erhält man Doppelgeneratoren (Fig. 103), die entweder einzeln, oder in Reihen nebeneinander angeordnet werden können.

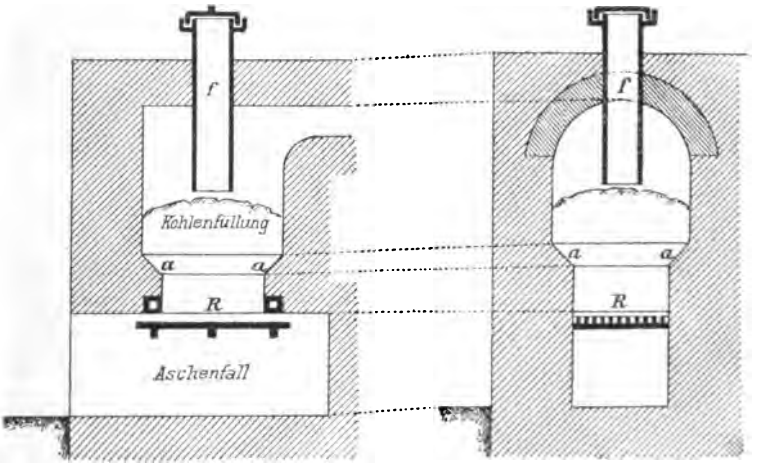


Fig. 104. Fig. 105.

Alte Schachtgeneratoren von Donawitz.

Diese Doppelgeneratoren, von denen wir schon früher ein Beispiel kennen lernten, bilden den Übergang zu den sogenannten Schachtgeneratoren.

Solche für Braunkohlen geeignete Schachtgeneratoren sind beispielsweise die älteren Donawitzer (Fig. 104 und 105). Die Absetzung des Schachtmauerwerkes (a) ist erforderlich, um die Luft am Aufsteigen längs den Wänden zu verhindern.

Andere Typen solcher Schachtgeneratoren sind folgende:

Der Gasgenerator von Kolsva in Schweden (Fig. 106), bei welchem wir zuerst eine andere Art von Füllschacht-Verschluß —

Digitized by Google

den sogenannten Parry'schen Trichter (p) — kennen lernen. Derselbe hat statt der Klappe einen senkbaren Konus.

Die verschiedenen Gasgeneratoren von Odelstjerna, u. zw.

a) für Steinkohlen (Fig. 107). Derselbe erweitert sich nach unten, um das Abwärtsrutschen der Kohlen zu erleichtern.

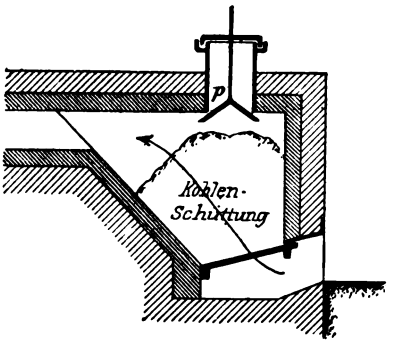


Fig. 106.
Generator von Kolsva.

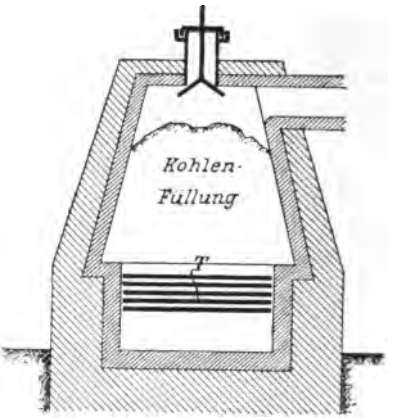


Fig. 107.
Steinkohlengenerator von Odelstjerna.

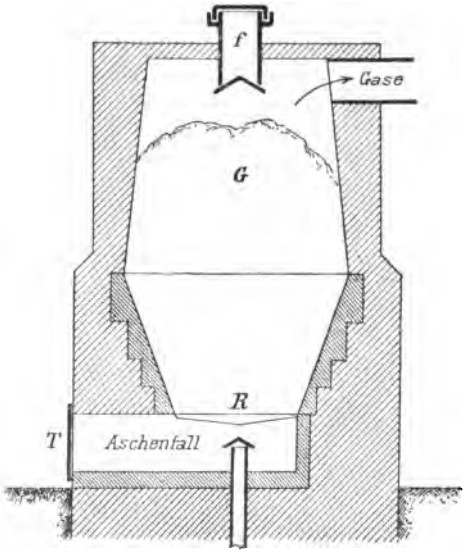


Fig. 108.
Generator für Torf, Holz und Sägespäne nach Odelstjerna.

Um aber dennoch das Aufsteigen der Luft längs den Wänden zu verhindern, hat er am unteren Ende des Schachtes einen scharfen Absatz angeordnet. Der untere Abschluß des Generators wird durch zwei Treppenroste T gebildet. Der Generatorquerschnitt ist kreisförmig. Der Füllschacht hat den Parry'schen Trichterverschluß.

b) Für Torf, Holz und Sägespäne (Fig. 108). Hier muß der Schacht bedeutend weiter und die Schütthöhe größer gehalten werden, als bei Steinkohlen. Den Abschluß bildet entweder ein Planrost, oder auch ein

Digitized by Google

Treppenrost. Diese Generatoren werden gewöhnlich für Gebläsewind eingerichtet, und dann müssen sie unten durch gut schließende Türen (T) dicht geschlossen sein.

Eine eigentümliche Form hat der nur für Unterwind eingerichtete Steinkohlengenerator von Tholander (Fig. 109). Diese Konstruktion beabsichtigt die wirksame Schütthöhe der Kohlen (d. i. die Wegstrecke, längs welcher die Primärluft mit den glühenden Kohlen in Berührung tritt, a b) trotz des Aufgichtens bezw. Niederbrennens der Kohlen im Generator konstant zu halten. Es ist hier kein Rost vorhanden, sondern die Kohlen liegen auf einer festen Unterlage (c d). f ist der Füllschacht mit Trichterverschluß, w w der Windkanal, G der Generatorschacht, s s sind Schüröffnungen, und T T Türen zur Entfernung der Asche.

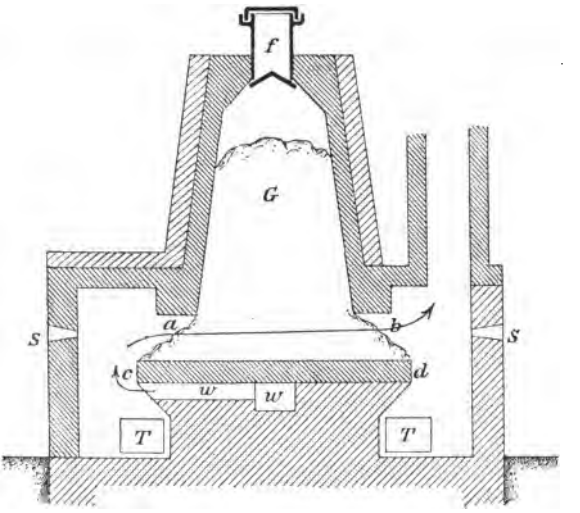


Fig. 109. Generator von Tholander.

Wie schon aus Vorstehendem ersichtlich, macht man die Querschnitte der Schachtgeneratoren sowohl rechteckig als rund. Bei einzeln stehenden Schachtgeneratoren ist der kreisförmige Querschnitt nicht allein wegen des gleichmäßigeren Ganges, sondern, u. zw. hauptsächlich deshalb vorzuziehen, weil sie zufolge der kleineren strahlenden Oberfläche geringere Wärmeverluste erleiden. Man schließt dieselben unten entweder mit einem Planrost (wie bei jenen von Odelstjerna für Torf, Holz, etc.) oder mit einem Trichter- oder Kegel-Rost (Fig. 110, 111 und 112).

Digitized by Google

Weniger günstig ist der Abschluß mit zwei Treppenrosten und einem Planrost (Fig. 113).

Planroste lassen sich überhaupt nur für grobstückiges Brennmaterial verwenden, weil feinkörniges (Feingries) zwischen den Roststäben durchfällt. Für derartiges Brennmaterial müssen Treppenroste benützt werden. Sehr zweckmäßig sind in vielen Fällen die ebenen Treppenroste von v. Lichtenfels, bei denen die Ausnützung des natürlichen Böschungswinkels in trefflicher Weise auf einen Planrost übertragen ist (Fig. 114).

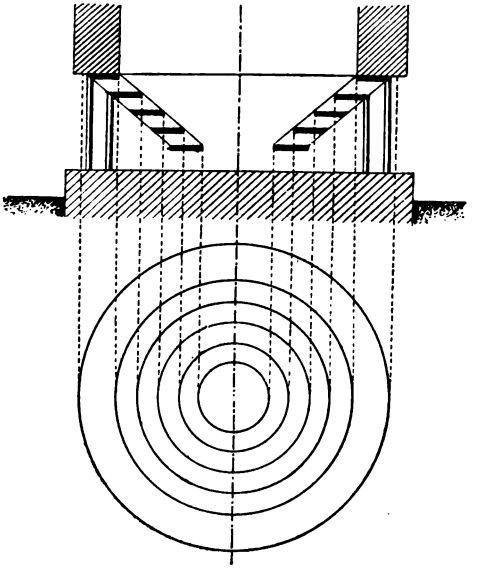


Fig. 110. Trichterrost.

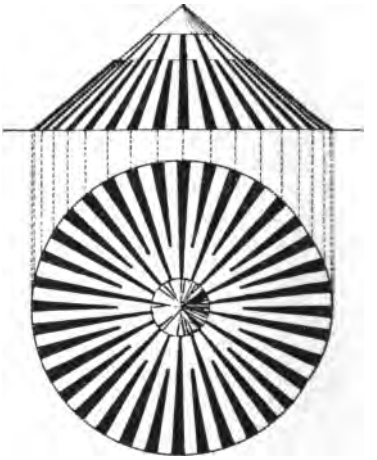


Fig. 111. Kegelrost.

Läßt man noch überdies die Roststäbe 1, 3 und 5 fest stehen, während sich 2 und 4 langsam in einer zur Zeichenebene senkrechten Richtung hin und her bewegen, so wird hiedurch auch noch die Arbeit des Rostputzens auf ein Minimum reduziert, indem die Asche, wenn sie nicht zu sehr zusammenbackt, größtenteils von selbst durch den Rost fällt.

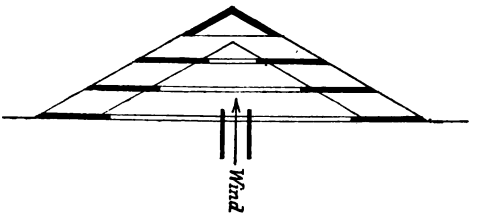


Fig. 112. Kegelrost.

Zu demselben Zwecke dienen drehbare Kegelroste, namentlich wenn die Kegelachse gegen die Drehungsachse — die

Digitized by Google

mit der Generatorachse zusammenfällt — etwas verschoben ist (Fig. 115, 116). Dieser exzentrische Kegelrost kann auf einer kreisförmigen Bodenplatte aufmontiert sein, die auf einer Kugelrinne läuft. Ist diese Platte außen gezahnt, so kann der Antrieb mittels einer Schraubenspindel erfolgen.

Überdies hat man in Generatoren mit kreisförmigem Querschnitt hin und wieder auch recht komplizierte Rührvorrichtungen angebracht.

Bei Gebläsegeneratoren kann man aber auch ganz ohne Rost auskommen, wie wir schon früher beim Generator von Tholander gesehen haben. Dies geschieht immer dann, wenn man es mit einem stark backenden Brennmaterial zu tun hat, in welchem Falle oft nichts anderes übrig bleibt, als dem Brennstoffe geeignete Zuschläge zu geben, um so die Asche in leicht schmelzbare Schlacke zu verwandeln, die von Zeit zu Zeit aus dem Generator abgelassen (abgestochen) werden kann. Als Beispiel möge der Generator von A. Sailler dienen (Fig. 117). f ist der Füllschacht mit Parry'schem Trichter, ss sind Schürlöcher, WW die Windleitung, aa Abstichöffnungen.

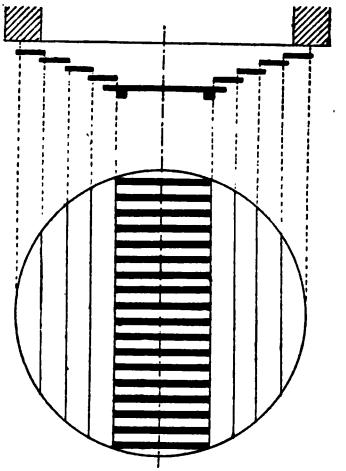


Fig. 113.
Generatorabschluß mit Treppen- und Planrost.

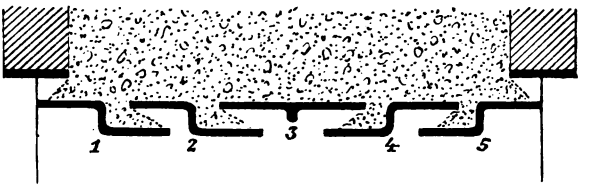


Fig. 114.
Lichtenfels'scher Plan-Treppenrost.

Zum Verschluß der Schürlöcher dienen Deckel, Pfropfen und ähnliches. Da jedoch die während des Schürens entweichenden Generatorgase die Arbeiter stark belästigen, haben Hofmann (in Witkowitz) und Stache eine ebenso zweckmäßige als geniale Vorrichtung konstruiert, die diese Gasausströmung völlig verhindert. Oberhalb des Schürloches ist ein dasselbe schlangenförmig um-

Digitized by Google

gebendes Dampfrohr gelegt, das gegen innen zu gelocht ist. Beim Öffnen der Schürlöcher öffnet sich auch gleichzeitig ein Ventil, so daß der Dampf in die Schlinge strömt und bei den erwähnten Bohrungen ausbläst. Diese Dampfstrahlen nun verhindern das Austreten von Gas während des Schürens so gut wie gänzlich, so daß diese Operation oder jede Belästigung der Arbeiter vorgenommen werden kann.

Die Nachteile, welche für den Betrieb der Gasgeneratoren durch die zeitweise Neubeschickung mit frischem Brennstoffe da-

Fig. 115.

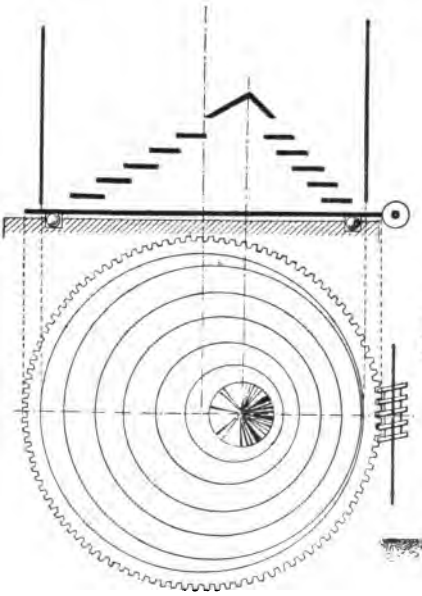


Fig. 116.
Drehbarer exzentrischer Kegelrost.

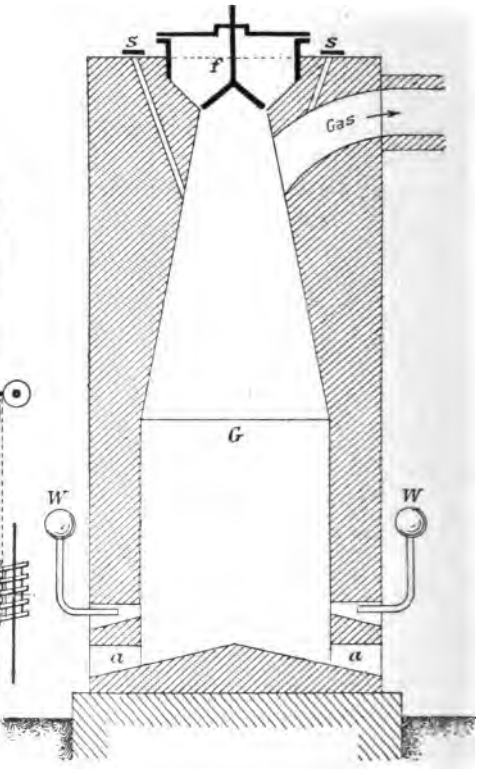


Fig. 117.
Gebläsegenerator mit Schlackenabstich nach A. Sailler.

durch entstehen, daß der Generator einerseits abgekühlt wird und daß anderseits die Gase in der ersten Zeit nach der Neubeschickung mit Produkten der trockenen Destillation weit stärker beladen sind als später, also ungleiche Zusammensetzung und Brennwerte besitzen, haben zu Versuchen geführt, die trockene

Digitized by Google

Destillation von der Vergasung zu trennen. Derartige Vorschläge wurden gemacht von Minary, von Brook und Wilson, von Kleemann, C. Neese, Gröbe-Lührmann, Wilhelm Schmiedhammer, Fr. Toldt, etc. Alle diese Generatoren sind jedoch ziemlich kompliziert, und die Gleichmäßigkeit des Gases läßt sich weit einfacher dadurch erzielen, daß man viele Generatoren gleichzeitig in Betrieb hat, von denen jeder natürlich in einer anderen Betriebsphase steht.

Die Erzeugung von Mischgas erfolgt bei Zuggeneratoren einfach in der Art, daß man unter dem Roste ein Wasserbassin anbringt. Durch die strahlende Wärme des Rostes und die durchfallende heiße Asche verdampft Wasser und wird mit der Luft in den Generator geführt.

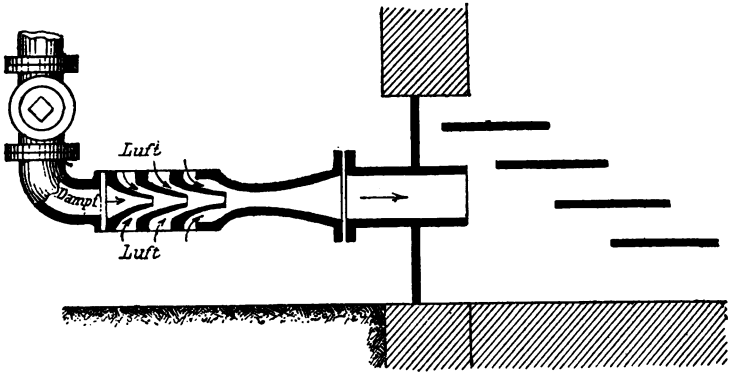


Fig. 118.
Dampfstrahlgebläse für Mischgasgeneratoren.

Bei Gebläsegeneratoren wird entweder Wind und Dampf gesondert in eigenen Leitungen unter den Rost geführt, was den Vorteil hat, daß man die von beiden eintretenden Mengen regulieren kann, oder man bedient sich eines Dampfstrahlgebläses, das die Luft mitsaugt (Fig. 118).

Hin und wieder hat man die Kondensation der in den Generatorgasen enthaltenen Destillationsprodukte durch Kühlung, Waschen der Gase, oder durch Einspritzen von Wasser zu erreichen gesucht. Da hiebei jedoch schon durch die Abkühlung der Gase beträchtliche Wärmemengen verloren werden, anderseits aber auch der Brennwert der kondensierten Destillationsprodukte den Gasen entzogen wird, ist man hievon fast überall abgegangen. Es geschieht nur mehr dort, wo der Wassergehalt der Gase sonst ein allzu hoher wäre.

Digitized by Google

Die Apparate zur Erzeugung von reinem Wassergas werden später (unter Beleuchtung) besprochen werden.

Übungsthemen.

Unter Voraussetzung eines bestimmten Wärmebedarfes pro Stunde und eines Brennstoffes von gegebener Zusammensetzung und Gasgiebigkeit ist eine Generatorenanlage zu entwerfen. Hiebei können noch verschiedene Nebenumstände (Grundriß des verfügbaren Raumes, bequeme Zufuhr der Kohlen zu den Generatoren, die Notwendigkeit von Reservegeneratoren, Rücksichtnahme auf Kohlendepots, etc.) in Betracht gezogen werden.

Eine bestehende Zuggeneratorenanlage ist für Unterwind oder zur Mischgaserzeugung umzugestalten.

Eine bestehende Generatorenanlage (z. B. eine Reihe nebeneinanderstehender einfacher Siemens-Generatoren) ist so zu erweitern, daß sie die doppelte Gasmenge zu liefern im stande ist, etc., etc.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

FEB 4 1916

MAY 3 1917

30m-1,'15

YC 97728

TL155
J8
V.1:1

152649

Digitized by Google

Digitized by Google